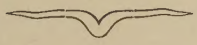
Über

Kohlenwasserstoffe

aus

cyclischen Ketonen



Fritz Emmerich
Diplom-Ingenieur

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546418_0112

ÜBER

KOHLENWASSERSTOFFE

AUS CYCLISCHEN KETONEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

FRITZ EMMERICH

Diplom-Ingenieur

aus AMSTERDAM (Holland)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser

1908

Genehmigt von der mathemathisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Prof. Dr. *H. Rupe* und Prof. Dr. *R. Nietzki.*

Basel, 26. Juni 1908.

Prof. Dr. F. Zschokke,
Dekan.

DEM ANDENKEN MEINER SELIGEN MUTTER

MEINEM LIEBEN VATER

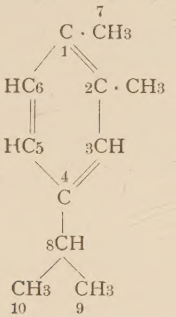
IN DANKBARKEIT GEWIDMET.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium II der Universität Basel ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *H. Rupe*, auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung nachstehende Arbeit ausgeführt wurde, für das stete Interesse und für seine wertvollen Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

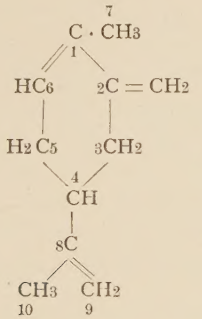
THEORETISCHER TEIL.

Rupe und Liechtenhan [1]) einerseits und Klages und Sommer [2]) anderseits zeigten, dass bei der Einwirkung von Methylmagnesiumhaloiden auf Carvon ein Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$ entsteht. Er ist isomer mit dem 2 Methyl-p-cymol,



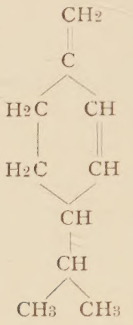
und besitzt wie dieses ebenfalls 3 Doppelbindungen, jedoch mit dem Unterschiede, dass die dritte Doppelbindung statt im Kern in der Seitenkette und zwar in 8,9 sich befindet.

Nach Rupe und Liechtenhan sollte dem in Frage stehenden Kohlenwasserstoff wahrscheinlich folgende Formel zukommen:



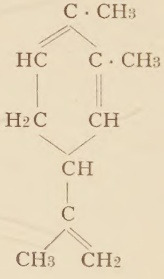
[1]) Rupe und Liechtenhan B 39, 1119 (1906).
[2]) Klages und Sommer B 39, 2306 (1906).

weil er sich wie das ψ Phellandren,



dem sicher eine hemicyclische Doppelbindung zukommt, reduzieren lässt.

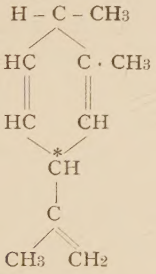
Klages und Sommer[1]) hingegen verwerfen die aufgestellte Formel, da der Kohlenwasserstoff unter dem Einflusse von Säuren in das isomere Benzolderivat, nämlich in das 2 Methyl-p-cymol, sehr leicht übergeht und gaben anfangs dem Körper folgende Formel:



Da aber, wie Wallach[2]) gezeigt hat, die Doppelbindungen in den Terpenkohlenwasserstoffen leicht beweglich sind, so wäre der Uebergang des Körpers von der Rupe'schen Formel in das 2 Methyl-p-cymol auch erklärlich und deshalb nicht ausgeschlossen. Nun weisen aber nach Brühl und Klages Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen eine Erhöhung ihres Lichtbrechungsvermögens (sogenannte Exaltationen) auf

[1]) Klages und Sommer B 39, 2306 (1906).
[2]) Wallach B 39, 2504 (1906).
„ B 40, 593 (1907).

und zwar im Betrage von 1—1,5 und mehr.[1]) Es müsste daher der Kohlenwasserstoff sowohl nach der Rupe'schen Formel, als auch nach der Klages'schen Formel eine Exaltation zeigen, da in jeder von ihnen eine konjugierte Doppelbindung vorhanden ist. In einer späteren Abhandlung kommt Klages[2]) nochmals auf diesen Körper zu sprechen. Nach ihm sind die beiden aufgestellten Formeln für den Kohlenwasserstoff, welchen er 2 Metyl-menthatriën nennt, zu verwerfen und zwar aus dem Grunde, weil an dem Körper nicht die obenerwähnte Erhöhung des Lichtbrechungsvermögens, sondern nur eine solche von 0,45 beobachtet worden war. Infolgedessen kann keine konjugierte Doppelbindung vorliegen. Da nun obige Grösse von 0,45 auch den isomeren Alkyl-Cymolen zukommt, so stellt Klages für das 2 Methyl-menthatriën folgende Konstitutionsformel auf:



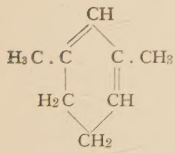
[1]) z. B. *Brühl B. 40, 878 (1907).*

I. $CH_3 \cdot CH = CH \cdot CH = CH \cdot CH_3$ (mit konjugierter Doppelbindung)
Isodiallyl. Mol. Ref. = 29,87.

II. $CH_2 = CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH = CH_2$ (ohne konjugierter Doppelbindung)
Diallyl. Mol. Ref. = 28,77.
Berechnet für C_6H_{10} / $\overline{=}$ = 28,89.

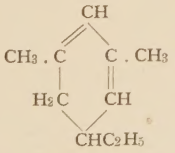
Die Exaltation des Isodiallyls beträgt also 29,87 – 28,89 = 0,98; bei seinem Isomeren, dem Diallyl, nur 0,12.

Klages B. 40. 2360 (1907).



$\triangle^{1,3}$ Dihydro-m-xylol.

Mol. Ref. Gef.: 36,83 / Ber.: 35,83 } 1,0



$\triangle^{1,3}$ Dihydroäthyl-m-xylol.

Mol. Ref. Gef.: 46,35 / Ber.: 44,96 } 1,39

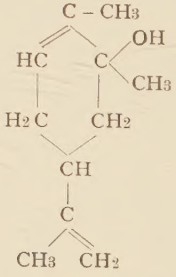
[2]) Klages B. 40, 2360 (1907).

Diese Formel stimmt in vollem Umfange mit dem Verhalten des Kohlenwasserstoffs gegenüber polarisiertem und gebrochenem Licht überein, denn sie besitzt ein asymetrisches Kohlenstoffatom bei * und keine konjugierte Doppelbindung.

Was nun aber das optische Drehungsvermögen anbelangt, so fiel schon früher Rupe und Liechtenhan dessen geringe Grösse von $[\alpha]_D + 70{,}38^0$ auf, welche auch Klages fast übereinstimmend zu $[\alpha]_D + 69{,}12^0$ fand. Man erwartete nämlich eine viel stärkere optische Aktivität, da auf das asymetrische Kohlenstoffatom zwei Doppelbindungen einwirken. Es stellte sich nun heraus, dass bei der Darstellung der Körper dieser Klasse starke Säuren vermieden werden müssen, da z. B. das 2 Methyl-menthatriën dadurch schon in der Kälte zu Substanzen von geringerem Drehungsvermögen invertiert wird und eventuell das Drehungsvermögen vollständig verlieren kann. Auch beim Kochen des Kohlenwasserstoffs verschwindet seine optische Aktivität. Diese Erscheinung lässt sich erklären entweder durch Razemisierung, oder durch Umwandlung in das Benzolderivat. Letzteres dürfte das Wahrscheinlichste sein, da die oben erwähnten Kohlenwasserstoffe vom Typus C_nH_{2n-6} sehr wenig stabil sind und sich daher mit grosser Leichtigkeit in die viel beständigeren isomeren Benzolderivate umlagern.

Nach der von Rupe und Liechtenhan beschriebenen Darstellungsmethode des Kohlenwasserstoffes, erhielt ich einen Körper, entweder von geringerem oder gar keinem Drehungsvermögen. Es wurde daher versucht, den Körper auf einem anderen Wege darzustellen.

Durch Behandeln des 2 Methyl-carveols

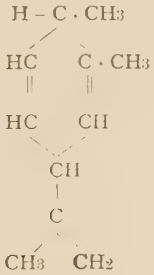


mit Essigsäureanhydrid unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen entstand ein 2 Methyl-menthatriën von so hoher

optischer Aktivität, wie sie bei dieser Substanz bisher noch nicht aufgetreten war. Der Körper zeigte nämlich eine Drehung von $[\alpha]_D + 103{,}49^0$, was wohl dadurch zu erklären ist, dass unter Ausschluss starker Säuren gearbeitet wurde. (Die bei der Reaktion gebildete schwache Essigsäure scheint, trotz des Kochens keinen oder nur wenig Einfluss auf die Grösse des optischen Drehungsvermögens des Kohlenwasserstoffs gehabt zu haben.) Hieraus folgt, dass sowohl bei Rupe und Liechtenhan, als auch bei Klages und Sommer das Menthatriën in unreinem Zustande vorgelegen haben muss.

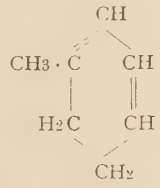
Bezüglich der molekularen Refraktion dieses Menthatriëns ergab sich dieselbe Zahl, wie sie von Rupe und Liechtenhan und Klages und Sommer gefunden worden war. Eine Beimengung von mehr oder weniger Cymol lässt sich dadurch natürlich nicht erkennen. Wie schon erwähnt, beträgt auch beim Cymol die Erhöhung der Molrefraktion 0,45.

Rupe und Emmerich sind auf Grund des optischen Verhaltens des von ihnen neuerdings aufs Genaueste untersuchten Menthatriëns zu der Ansicht gekommen, dass die Formel von Klages:



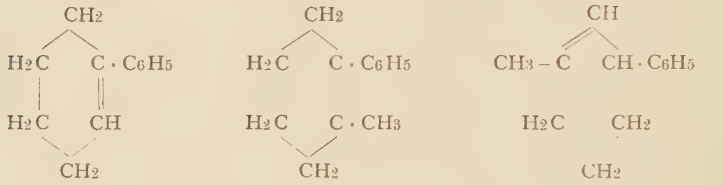
bis auf weiteres der beste Ausdruck für die Konstitution dieses Körpers ist.

Allerdings erwähnt Klages selbst, dass das von Harries dargestellte $\triangle^{1,3}$ Dihydrotoluol:



und das Dihydro-m-xylol von Wallach, trotz der konjugierten Doppelbindung keine Exaltation zeigen. Das Gleiche gilt für die beiden Phellandrene, denen zweifellos zwei konjugierte Doppelbindungen zukommen. Jedoch weiss man noch nicht, ob sie in reinem Zustande vorgelegen haben.

Was die Reduktion der Menthatriëne anbetrifft, so behauptet Klages, dass nur die an der Doppelbindung arylierten Menthatriëne, d. h. nur solche, die einen Phenylrest besitzen, mit Natrium und Alkohol reduzierbar wären, jedoch auch nur unter der Voraussetzung, dass diese Doppelbindung noch ein Wasserstoffatom trägt. Ist dieses Wasserstoffatom durch Alkyl ersetzt, so sei der Kohlenwasserstoff auch nicht reduzierbar.[1]) Zum Beispiel:



reduzierbar

H Atom durch Methyl ersetzt

Phenylgruppe nicht benachbart der Doppelbindung

nicht reduzierbar

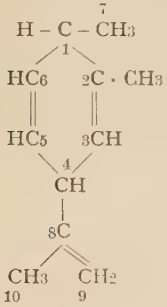
Dagegen sollen die alkylierten Kohlenwasserstoffe durch Natrium und Alkohol nicht reduzierbar sein. Rupe und Liechtenhan[2]) bewiesen das Gegenteil. Da mir ein reineres cymolfreieres Ausgangsmaterial zur Verfügung stand, wurden neue Versuche in dieser Richtung angestellt, wobei durch die Reduktion erklärlicherweise ein viel stärker drehendes Dihydroderivat (früher R. u. L. $[\alpha]_D = -27{,}18^0$; jetzt $-55{,}44^0$) erhalten werden konnte. Auch die Analyse ergab ein besseres Resultat, als die von Liechtenhan ausgeführte. Sowohl die Analyse, als auch die starke Linksdrehung und das bedeutend kleinere spezifische Gewicht stellen das Vorhandensein eines Dihydroderivates ausser Zweifel. Es soll jedoch nicht behauptet werden, dass das Produkt ganz rein erhalten wurde. Immerhin ist an-

[1]) Klages B. 40, 2366 (1907).

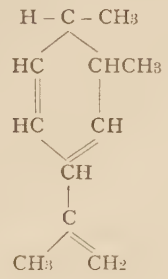
[2]) Rupe und Liechtenhan B. 39, 1121 (1906).

zunehmen, dass das Methyl-menthatriën beim Kochen in einem Lösungsmittel weit weniger rasch verändert wird, als ohne ein solches. Dafür sprechen Analyse und physikalische Eigenschaften.

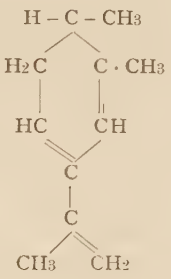
Bekanntlich findet eine Reduktion nur dann statt, wenn zwei benachbarte Doppelbindungen vorliegen. Da sich das Menthatriën tatsächlich reduzieren liess, so muss in der Klagesschen Formel eine Verschiebung einer dieser Doppelbindungen erfolgt sein und zwar aus der Stellung 2,3 oder 5,6 in die Stellung 3,4 oder 4,5, was durch folgende Formeln zum Ausdruck kommt.



Klages'sche Formel von 2 Methyl. menthatriën.



I.

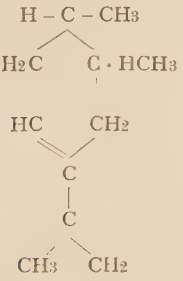


II.

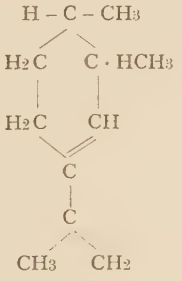
Verschiebung der Doppelbindung.

Da erfahrungsgemäss die Reduktion an zwei paraständige Kohlenstoffatome sich vollzieht, sogenannte 1 : 4 Addition, so muss die durch Reduktion gebildete Doppelbindung in die Stellung 4,5 oder 3,4 entstanden sein, wie aus folgenden Formeln ersichtlich ist:

aus Formel I wird:

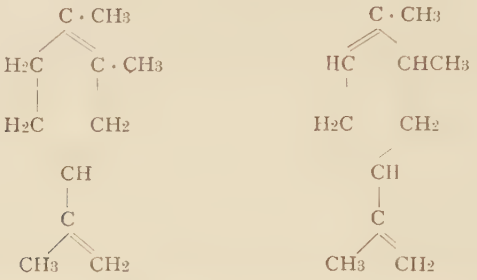


aus Formel II wird:

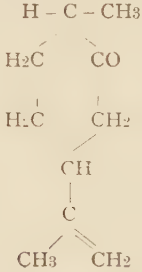


Die neugebildete Doppelbindung ist nun aber der Doppelbindung in 8,9 benachbart; daher müsste der neue, reduzierte Kohlenwassersoff $C_{11}H_{18}$ eine Refraktionserhöhung zeigen, was jedoch nicht der Fall ist.

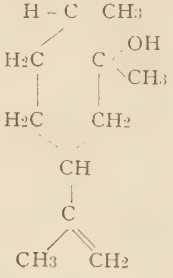
Demnach geht die Verschiebung in die Stellungen 1,6 oder 1,2 vor sich und kommt dann dem Dihydroderivat folgende Formeln zu:



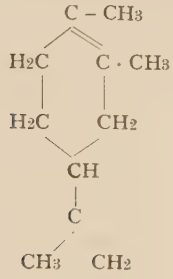
Die Möglichkeit für die Entstehung eines solchen Körpers ist auch gegeben durch die Behandlung von Dihydrocarvon

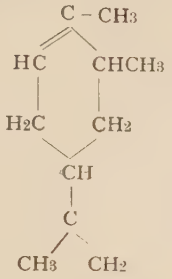


mit Methylmagnesiumjodid und darauffolgende Wasserabspaltung aus dem gebildeten tertiären Alkohol, dem 2 Methyl-Dihydrocarveol:



Wird aus diesem Körper Wasser abgespalten, so können zwei neue Kohlenwasserstoffe Homolimonene) entstehen:



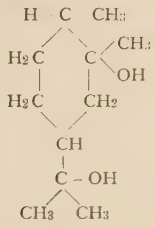


Mit einem der beiden dürfte das Dihydro-menthatriën identisch sein.

Da aus dem rechtsdrehenden Carvon ein linksdrehendes Dihydro-carvon entsteht, so ist auch der neue Kohlenwasserstoff linksdrehend, aber bedeutend weniger stark als das Dihydromethyl-menthatriën. Es kann also noch nicht vorläufig

---

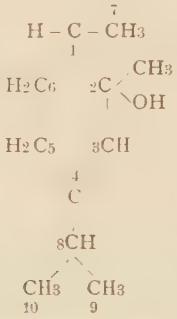
Das 2 Methyl-dihydro-carveol spaltet nur schwierig Wasser ab. Die Wasserabspaltung gelang am besten durch Destillation mit Phtalsäure. Den Kohlenwasserstoff (Homolimonen) erhält man auch über das aus dem tertiären Alkohol mit Phosphorpentachlorid entstehende Chlorid, indem diesem mit Chinolin Salzsäure entzogen wird. Bei dem Versuche aus dem 2 Methyl-dihydrocarveol durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Wasser abzuspalten, entstand das gut krystallisierende Glycol, das 2 Methyl 2,8 dioxyterpan.[1]) Es hat sich also ein Molekül Wasser an die Doppelbindung 8,9 angelagert [2])

[1]) 

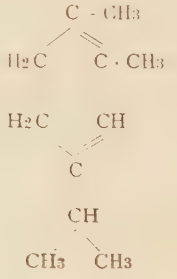
[2]) Vgl. Rupe und Schlochoff B 38, 1719 (1905).

festgestellt werden, ob die beiden Körper identisch sind oder nicht. Es sind zwar Lichtbrechungsvermögen und spezifisches Gewicht für beide Körper dieselben, aber nicht die optische Drehung.

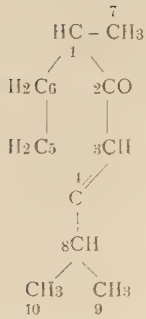
Während bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Carvon und Dihydrocarvon der intermediär entstandene tertiäre Alkohol als beständig gefasst werden konnte, zersetzte sich der entsprechende Alkohol des Carvenons:



schon von selbst und lieferte unter Wasserverlust als Hauptprodukt den Kohlenwasserstoff von folgender Formel:

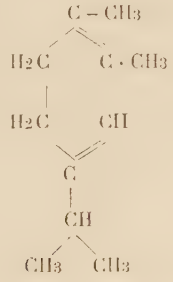


Auffallend an dem neuen Körper ist die Tatsache, dass er von den Kohlenwasserstoffen, die bisher von Rupe und seinen Schülern aus hydrierten cyclischen Ketonen und Methylmagnesiumhaloiden erhalten worden sind, der einzige ist, welcher eine bedeutende Erhöhung der Molrefraktion über die berechnende aufweist, nämlich 1,37. Das Ausgangsmaterial selbst, das Carvenon,



besitzt eine hohe molekulare Refraktion (Erhöhung 0,97).

Bekanntlich zeigen α,β ungesättigte Ketone in ihrem optischen Verhalten grosse Analogie mit zweifach ungesättigten Alkoholen, wodurch sich die hohe Molrefraktion jener erklären lässt.[1]) Da erfahrungsgemäss nur eine konjugierte Aethylenbindung auf die Erhöhung der Molrefraktion einen Einfluss ausübt, so muss man annehmen, dass dem vorliegenden Kohlenwasserstoff eine solche zukommt. Es ist somit höchst wahrscheinlich, dass ihm die Formel eines 2 Methyl $\Delta^{1,3}$ Menthatriëns zugeteilt werden kann.

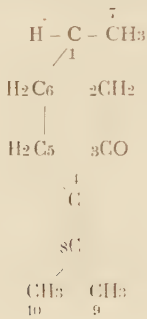


Da bei den entsprechenden Kohlenwasserstoffen, erhalten aus Carvon, Dihydrocarvon, Pulegon und Isopulegon, eine solche Verstärkung des Lichtbrechungsvermögens nicht beobachtet worden ist, so lässt sich letztere bei dem in Frage

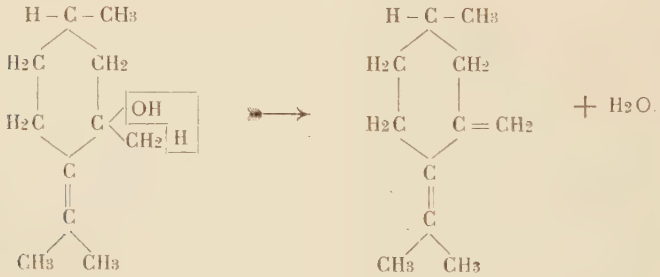
[1]) Wallach A 331, 328 (1904).
„ A 339, 98 (1905).
„ B 28, 1964 (1895).
Knoevenagel A 297, 114 (1897).

stehenden Kohlenwasserstoff nur dadurch erklären, dass die Aethylenbindung nicht in der Seitenkette sitzt, wie dies z. B. im Carvon in Stellung 8,9 oder im Pulegon in Stellung 4,8 der Fall ist. Es befindet sich daher die konjugierte Doppelbindung im Kern. Somit hätte sich der Kohlenwasserstoff aus Carvenon reduzieren lassen müssen. Merkwürdigerweise war dies nicht der Fall, denn alle Versuche, ihn zu reduzieren, blieben erfolglos.

Schon Grignard[1]) liess Methylmagnesiumjodid auf Pulegon



einwirken. Wie er, konnte ich den intermediär entstandenen, sehr unbeständigen tertiären Alkohol nicht fassen, sondern erhielt dabei unter glatter Wasserabspaltung sogleich einen Kohlenwasserstoff, dem Grignard die Formel eines Menthen 3 terpen 4.8 erteilte:

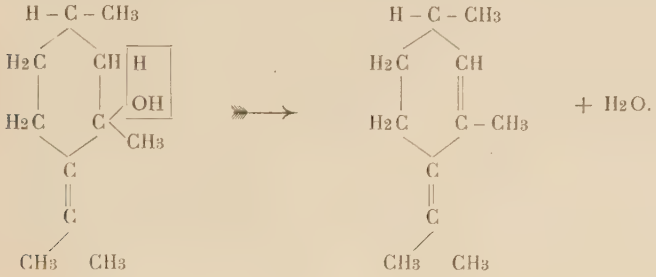


A.

[1]) Grignard, Cem. Centralblatt 1901 II. 624.

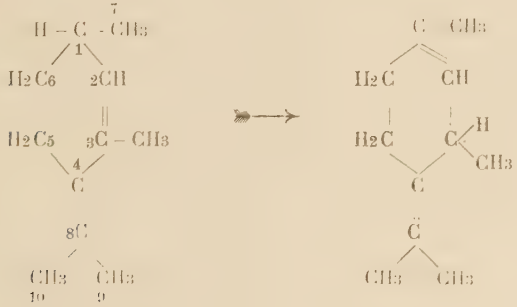
Grignard nahm also an, die Wasserabspaltung verlaufe so, dass die Doppelbindung semicyclisch, d. h. in die Seitenkette verlegt werde. Demnach enthält der Kohlenwasserstoff ein konjugiertes Paar doppelter Bindungen und er müsste infolge dessen eine nennenswerte Exaltation aufweisen.

Die Wasserabspaltung kann sich aber noch auf eine andere Weise nach folgender Formel vollziehen:



B

Auch im Körper von der Formel B tritt ein konjugiertes Paar doppelter Bindungen auf, welches demnach gleichfalls die Molrefraktion um ein Bedeutendes erhöhen müsste. Nun wurde aber nur eine unbedeutende Exaltation beobachtet, weshalb weder Formel A noch B möglich ist. Eine dritte Formel für den Kohlenwasserstoff ist nur so erklärbar, dass bei dessen Bildung aus dem tertiären Alkohol die zuerst entstandene Aethylenbindung in der Stellung 2 sich in die Stellung 1 verschoben hat unter gleichzeitiger Wanderung des H Atoms am Kohlenstoff bei 1.



Demnach käme dem Körper die Formel eines 3 Methyl $\triangle^{1,4(8)}$ Menthatriëns zu.

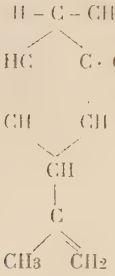
Das Pulegon besitzt bei 1 ein asymetrisches Kohlenstoffatom. Es hat eine verhältnismässig geringe optische Drehung von $+22{,}34^{0}$. Wie aus der Formel hervorgeht, verliert das Kohlensoffatom bei 1 seine ursprüngliche Asymetrie, wofür ein neues asymetrisches Atom bei 3 entsteht, welches zwischen zwei Doppelbindungen zu liegen kommt. Das ist wohl die Erklärung dafür, dass der Kohlenwasserstoff eine verhältnismässig sehr starke Drehung von $+97{,}55^{0}$ aufweist.

Um die Konstitution des Kohlenwasserstoffs noch weiter aufzuklären, wurde versucht, durch Oxydation bekannte Spaltungsprodukte zu erhalten. Dabei erhielt ich etwas Aceton und schmierige Säuren als Hauptprodukt, neben einer kleinen Menge einer festen krystallisierenden Säure. Die geringe Ausbeute an letzterer erlaubte vorläufig eine nähere Untersuchung nicht.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Carvon.

Versuche zur Darstellung von 2 Methyl-menthatriën.



Eine grössere Menge Carvon wurde in der von Rupe und Liechtenhan beschriebenen Weise zur Darstellung von 2 Methyl-menthatriën verarbeitet.[1]) Er siedete konstant unter 13 mm bei 80° -83°. Nachdem die ganze Menge noch 3 Stunden mit Natrium gekocht hatte, destillierte der Kohlenwasserstoff unter gewöhnlichem Druck, Barometerstand 738 mm bei 194° bis 195°. Als man ihn nun aber polarisierte, fand man, dass der Drehungswinkel fast Null war. Es war jedenfalls das Cymolderivat entstanden. Das spezifische Gewicht war dasselbe wie es von Rupe und Liechtenhan gefunden worden war, nämlich $d_{20} = 0{,}8710$. Es wurde nun versucht, den Kohlenwasserstoff auf verschiedene Weise darzustellen, da merkwürdigerweise nach der von Rupe und Liechtenhan benutzten Methode trotz zahlreichen Versuchen, der Kohlenwasserstoff nicht mehr erhalten werden konnte.

Zuerst wurde versucht, den Kohlenwasserstoff nach Klages und Sommer[2]) darzustellen. Das Reaktionsprodukt von Methyl-

[1]) B. 39, 1119 (1906).

[2]) Klages und Sommer B. 39, 2306 (1906).

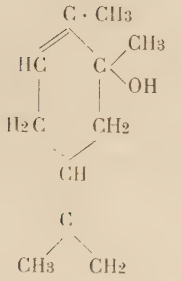
magnesiumjodid mit Carvon wurde unter Turbinieren in 300 cm^3 auf 5° bis 10° abgekühlte 40% Schwefelsäure eintropfen gelassen. Dabei stieg die Temperatur nicht über + 3°. Alsdann wurde mit Aether ausgeschüttelt und unter Zusatz von alkoholischem Kali (um das Jod zu entfernen) derselbe abdestilliert. Nun wurde der Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf übergetrieben. Auf diese Weise erhielt man einen Körper, welcher unter 11 mm bei 81°—83° überging. Aber auch hier wies die Polarisation nur eine kleine Rechtsdrehung von + 1° 37′ auf.

In der Annahme, dass vielleicht das Kochen mit alkoholischem Kali, welches zum Entfernen des Jods dient, die Umlagerung des Kohlenwasserstoffs begünstigte, wurde versucht diese Operation zu umgehen, indem statt des alkoholischen Kali, Zinkspäne zur Anwendung kamen.

Eine neue Portion von $MgJCH_3$ mit Carvon wurde wiederum nach Klages mit 40% Schwefelsäure zersetzt. Nachdem mit Aether ausgeschüttelt worden war, wurde er mit verdünnter Natronlauge gewaschen und hierauf über Zinkspäne abdestilliert. Da die Flüssigkeit sehr dickflüssig von Jodzink war, wurde sie nochmals mit Aether versetzt und Sodalösung hinzugegeben. Es schied sich eine Menge Jodzink aus, welches durch Verdünnen mit Wasser und Abfiltrieren entfernt wurde. Nachdem der Aether über Pottasche getrocknet war, ergab die Destillation unter vermindertem Druck folgendes:

Bad	mm	Temp.	
115°	12 mm	87°	
119°		95°	
123°	15 mm	104°	3,35 g.
129°		109°	
132°	12 mm	109°	

Beim höheren Erhitzen destillierte nichts mehr über. Der ganze Rückstand war eine hellgelbe, durchsichtige, harzige Masse, die auch keine Zinkreaktion mehr gab und sicher polimerisierter Kohlenwasserstoff war. Durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Carvon erhaltene ätherische Lösung unter starker Kühlung in verdünnter Schwefelsäure von 10—20%, erhielt man den Alkohol, das 2 Methylcarveol,



in guter Ausbeute, neben sehr wenig oder gar keinem Kohlenwasserstoff.

Zersetzung des Reaktionsproduktes von $MgJCH_3$ mit Carvon durch Phosphorsäure.

Das aus den üblichen Mengen hergestellte Reaktionsgemisch wurde durch langsames Eintropfen in 250 cm^3 auf -5^0 abgekühlte Lösung von gleichen Teilen Phosphorsäure vom spezifischen Gewicht 1,72 und Wasser zersetzt. Die Temperatur blieb immer unter 3^0. Nach dem Ausäthern wurde mit Wasserdampf übergetrieben und dann destilliert.

Bad	mm	Temp.	
97^0	11,5 mm	80.5^0 Vorlauf	
100^0	11,5 mm	83^0	8,5 g Kohlenwasserstoff
102^0		$83,5^0$	
103^0	11 mm	84^0	
105^0		$86,5^0$	
110^0		90^0	
111^0	11 mm	92^0	7 g Mischfraktion
114^0		95^0	
118^0		100^0	
122^0		103^0	
125^0	11 mm	105^0	10 g Alkohol
126^0		$105,5^0$	
$126,5^0$		107^0	
127^0		108^0	
128^0		110^0	
$129,5^0$		$110,5^0$	
$130,5^0$	11 mm	111^0	Nachlauf
137^0		115^0	
139^0		116^0	

Es war demnach etwa gleiche Teile Kohlenwasserstoff und tertiärer Alkohol entstanden.

Da sämtliche Versuche um das 2 Methyl-menthatriën direkt aus dem Reaktionsprodukt von Methylmagnesiumjodid mit Carvon, durch Zersetzen mit Säuren fehl schlugen, so wurde versucht den Kohlenwasserstoff aus dem tertiären Alkohol, dem 2 Methylcarveol, darzustellen.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf 2 Methylcarveol.

20 g Phosphorpentachlorid wurden in leichtsiedendem Petroläther suspendiert und hierzu liess man 10 g Methylcarveol, welches gleichfalls in Petroläther gelöst war, langsam unter Rückflusskühlung eintropfen. Nach beendigter Reaktion liess man 24 Stunden stehen und hierauf wurde das Reaktionsprodukt vom unverbrauchten Phosphorpentachlorid abgegossen. Nun wusch man den Petroläther mehrere Male mit Eiswasser und nach dem Trocknen über Chlorcalcium wurde er abdestilliert.

Bad	mm	Temp.	
85 88	11 mm	69° 81°	Verlauf
102° 103° 108° 112° 112°	11 mm	96° 97° 98° 101° 103°	5,5 g Hauptfraktion
114°	11 mm	105°	1,5 g Nachlauf

Es war also bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf 2 Methylcarveol ein Gemisch von Chlorid und Kohlenwasserstoff entstanden, da beim Versetzen mit alkoholischem Kali und Kochen sofort ein dicker Niederschlag von Chlorkalium entstand. Auch beim Zusammenbringen mit Anilin bildete sich schon in der Kälte salzsaures Salz und auf Wasserzusatz schied sich sofort der Kohlenwasserstoff ab.

Darstellung des 2 Methyl-menthatriëns durch Schütteln von Methylcarveol mit 40% Schwefelsäure.

20 g Methylcarveol wurden mit 200 g 40% Schwefelsäure 24 Stunden geschüttelt, alsdann in Aether aufgenommen und diesen mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und destilliert:

Bad	mm	Temp.	
88°	11 mm	77°	
93°		78°	lebhafte Destillation 6,5 g
101°		79°	
110°	11 mm	81,5°	nur wenig Destillat.
114°		82°	
139°		90°	

Der harzige Rückstand destillierte auch bei höherer Temperatur nicht und blieb als dickes, gelbes Öl im Kolben zurück. Der entstandene Kohlenwasserstoff drehte cr. + 55°. Erhitzt man 2 Methylcarveol zum Sieden unter Atmosphärendruck, so scheidet sich reichlich Wasser ab; beim Destillieren unter 11 mm Druck wurde eine Fraktion vom Siedepunkt 77° bis 84° erhalten. Der Körper zeigte eine Drehung von α_D cr. + 45°. Nochmals 10 Minuten im Sieden erhalten, drehte die Substanz nur noch + 22°.

Eine Portion von 20 g Alkohol wurde eine Viertelstunde auf 180—200° erwärmt (ca. 20° unterhalb des Siedepunktes). Alsdann liess man erkalten, goss von den gebildeten Wassertropfen ab und polarisierte, ohne vorhergegangene Destillation. Beim wiederholten Kochen wurde eine Drehung von α_D + 39° erreicht, doch ging bei noch längerem Kochen der Drehungswinkel zurück.

Ein grösserer Posten Alkohol gab nach zirka halbjährigem Stehen eine Hauptfraktion von 90—99° unter 11 mm Druck und wies eine Drehung von + 62° 20′ auf, während nach Klages[1]) der Siedepunkt des 2 Methylcarveols 111° bei 15 mm Druck beträgt und eine Rechtsdrehung von $\alpha_D^{20,4}$ + 34,17° aufweist. Demnach ist wohl anzunehmen, dass durch das lange Stehen

[1]) Klages und Sommer B. 39, 2306 (1906).

sich spontan Wasser abspaltete und ein Teil des Alkohols sich in Kohlenwasserstoff umgewandelt hat; sonst könnte die grosse Zunahme der Rechtsdrehung nicht enstanden sein.

Versuch zur Darstellung des 2 Methyl-menthatriëns durch Kochen mit essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid.

Gleiche Teile Methylcarveol (20 g) und geschmolzenem und pulverisiertem essigsaurem Natrium wurden mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrids 4 Stunden am Steigrohr gekocht. Alsdann löste man in Wasser und versetzte mit einer ausreichenden Menge Aether. Das Filtrat wurde noch zwei bis drei Mal mit Aether ausgeschüttelt und sämtliche Aetherauszüge mit Eiswasser gewaschen. Überhaupt wurde das Erwärmen des Aethers möglichst vermieten, um eventuell keine Razemisierung oder Polarisation zu begünstigen. Nun wurde der Aether durch Waschen mit verdünnter Natronlauge unter Einwerfen von Eisstückchen vom Anhydrid befreit. Zum Schlusse behandelte man ihn noch zweimal mit Sodalösung und wurde hierauf über Pottasche getrocknet und danach unter vermindertem Druck destilliert.

Bad	mm	Temp.	
84°	12 mm	77°	
84°		78°	Hauptfraktion
88°		79°	17,8 g
90°		80°	

Der nach dieser Arbeitsmethode entstandene Kohlenwasserstoff hatte einen Drehungswinkel von + 79° 12′. Zur Reinigung wurde er noch mehrere Male unter vermindertem Druck und zuletzt über Natrium bei gewöhnlichem Druck destilliert. Bei 738 mm Barometerstand war der Siedepunkt 191°—193°. Jedoch war der Drehungswinkel durch die Behandlung mit Natrium infolge von Polimerisation von + 79° 12′ auf + 66° 30′ zurückgegangen. Deshalb unterblieb in Zukunft die Behandlung mit Natrium und nur durch sorgfältiges Fraktionieren wurde das entstandene 2 Methylmenthatriën gereinigt.

Es bestehen also drei Darstellungsmethoden, um aus dem 2 Methyl-carveol das 2 Methylmenthatriën rein zu erhalten:

1. Aus dem Chlorid und Abspaltung von Halogenwasserstoff mittelst Anilin.

2. Durch Schütteln des Alkohols mit 40% Schwefelsäure.

3. Durch Kochen des 2 Methylcarveols mit essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid.

Die dritte Verfahrungsweise wurde zweckmässig zur Darstellung grösserer Mengen Kohlenwasserstoff aus dem Alkohol verwandt, erstens da sie die einfachste und kürzeste Methode ist und zweitens weil der bei dieser Methode entstandene Kohlenwasserstoff den grössten Drehungswinkel von $\alpha_D + 79^{\circ} 12'$ aufzuweisen hatte.

Um nun eine grössere Menge des 2 Methylcarveols darzustellen, wurde in der von Klages beschriebenen Weise[1]) verfahren:

Darstellung von 2 Methylcarveol mit Brommethyl.

Da das zur Anwendung kommende Brommethyl nicht in gasförmigem Zustande benutzt werden konnte, wegen den damit verbundenen Verlusten, so wurde es in flüssigem Zustande in Reaktion gebracht. Zu diesem Zwecke wurde das in einer Bombe verdichtete Brommethyl durch eine in einer Kältemischung befindliche Kupferspirale geleitet und als Flüssigkeit in einer Hoffmann'schen Vorlage aufgefangen. Um den Gasstrom regulieren zu können, war am anderen Ende der Hoffmann'schen Vorlage eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure angebracht.

Zu einem Gemenge von 90 g absolutem Aether und 9 g Magnesiumspäne wurden langsam 50 g (gleich cr. 30 m^3) Methylbromid in kleinen Portionen hinzugegeben, nachdem die Reaktion durch einige Jodkrystallen und etwas CH^3Br eingeleitet worden war. Sowie man bemerkte, dass die Einwirkung begann, wurde der Kolben in Kältegemisch gestellt und blieb darin stehen, bis alles Brommethyl eingetragen worden war, da die Reaktion einmal eingeleitet sehr stürmisch verläuft.

[1]) Klages und Sommer B. 39, 2309 (1906).

Nun liess man bei gewöhnlicher Temperatur 40 g Carvon eintropfen und nach beendigter Reaktion 24 Stunden stehen. Die Zersetzung geschah durch eine konzentrierte wässerige Auflösung von Chlorammonium. Nachdem die Flüssigkeit noch mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt worden war, wurde letzterer über Pottasche getrocknet und nach dem Abdestillieren der Rückstand fraktioniert unter vermindertem Druck.[1])

Bad	mm	Temp.	
122°	12 mm	107°	Vorlauf
128°	12 mm	108°	Hauptfraktion
133°		108°	36,25 g
136°	11 mm	110°	0,8 g Nachlauf

Es blieb nur eine äusserst minimale Spur eines hellgelben Harzes im Kolben zurück. Die Ausbeuten sind gut und fast quantitativ.

Die optischen Konstanten ergaben etwas andere Zahlen als sie Klages angibt.[2])

$d_{20} = 0{,}9449$ (K. und S. $d^4_{20,4} = 0{,}9471$)
$\alpha_D^{20} = +38{,}22^0$ (K. und S. $\alpha_D^{20,4} = +34{,}17^0$)
$[\alpha]_D^{20} = +40{,}44^0$ (K. und S. $[\alpha]_D^{20,4} = +36{,}08^0$)

Das 2 Methylcarveol ist eine ziemlich dickflüssige, farblose Substanz von wenig ausgeprägtem Geruch; sie siedet unter 12 mm Druck bei 108°, unter 8,5° mm Druck bei 101° bis 102°.

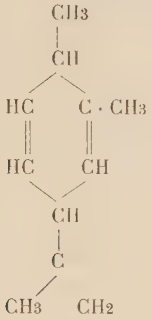
Auf diese nun beschriebene Weise wurde der Alkohol in grossem Masstabe hergestellt, wobei jedesmal auf einmal 100 g Carvon in Arbeit genommen werden konnte, um ihn zur Darstellung des 2 Methyl-menthatriëns zu benutzen.

---

[1]) Sämtliche Druckmessungen wurden mit dem ausgezeichneten Manometer von Ubbelohde ausgeführt.

[2]) Klages und Sommer B. 39, 2309 (1906).

Darstellung von 2 Methyl-menthatriën.



50 g 2 Methylcarveol wurden auf die schon beschriebene Weise mit der doppelten Menge essigsaurem Natrium und der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid 4 Stunden am Steigrohr gekocht. Nachdem mit der nötigen Vorsicht ausgeäthert worden war, wurde destilliert:

Bad	mm	Temp.	
78°	9 mm	72°	27,9 g
78°		73°	
79°		73°	
79°		74°	
80°		75°	
81°	8,5 mm	75,5°	3,4 g

Zur Polarisation wurden die beiden Fraktionen nochmals sorgfältig aus einem Claisenschen Destillierkolben, dessen zweites Rohr mit Glasperlen ausgefüllt war, destilliert.

Bad	mm	Temp.	
72°	8,5 mm	70°	Vorlauf
74°	10 mm	72°	2,2 g
77°	10 mm	74°	Hauptfraktion
78°		75°	20,6 g
79°		76°	
79°	10,5 mm	76,5°	Nachlauf 4,6 g

Die Polarisation der Hauptfraktion betrug $+76^0\,35'$.

Da nun dieser Kohlenwasserstoff drei Grad weniger drehte als der vorherige, so wurde wiederum eine neue Probe unter denselben Bedingungen angesetzt, um dieselbe Drehung wieder zu erhalten. Dieses Mal drehte der Kohlenwasserstoff $+76^0\,43'$. In der Annahme, dass letzterer noch nicht ganz rein sei, wurden die beiden Fraktionen, von denen die Drehung bestimmt war, vereinigt und nochmals vorsichtig unter Anwendung von Glasperlen destilliert:

Bad	mm	Temp.	
76°	9,5 mm	71°	2,3 g
76°		72°	
77°	9,5 mm	72°	Hauptfraktion 16,9 g
79°		73,5°	
79°		74°	
83°	9,5 mm	76°	9,6 g
84°		77°	

Dieses Mal wies die Hauptfraktion eine Drehung von $+68^0\,11'$ auf.

Um nun beweisen zu können, dass der Drehungswinkel durch blosses Destillieren fortgesetzt abnimmt, wurde die Hauptfraktion noch mehrere Male unter vermindertem Druck destilliert und dann jedesmal polarisiert. Eine Destillation dauerte jedesmal ungefähr 25 Minuten.

Bad	mm	Temp.	
81°	11 mm	76°	3,0 g
82°		78°	
88°	11 mm	81°	Hauptfraktion 10 g
90°		82,5	
91°		83°	
93°	11 mm	84°	3,1 g

Die Polarisation betrug $+63^0\,24'$.

Destillation II. (Hauptfraktion 10 g.)

Bad	mm	Temp.	
76°	9,5 mm	70,5°	1,15 g
76°		72°	
78°	9,5 mm	72°	Hauptfraktion
80°		73°	7,3 g
81°	9,5 mm	74°	0,8 g
82°		75°	

Der Kohlenwasserstoff drehte nur noch + 61° 29'.

Destillation III. (Hauptfraktion 7,3 g.)

Bad	mm	Temp.	
75°	9 mm	70°	0,5 g
76°	9 mm	70,5°	Hauptfraktion
77°		72°	5,0 g
78°	9 mm	73°	0,8 g
79°		74°	

Die Hauptfraktion besass eine Drehung von + 54° 26'.

Hiermit ist also der Beweis geliefert, dass durch blosses Destillieren die Polarisation des Kohlenwasserstoffs beeinflusst wird und man demnach möglichst schnell zu arbeiten hat.

Es wurde nun noch der Versuch angestellt, den Kohlenwasserstoff durch längeres Kochen eventuell ganz inaktiv zu erhalten. Deshalb wurden die Fraktionen der letzten Destillation vereinigt und im Wasserstoffstrom, um die Oxydation des Kohlenwasserstoffes zu verhindern, etwa 5 Stunden am Steigrohr im Oelbade in leichtem Sieden erhalten. Durch das lange Erhitzen war die Substanz jedoch dickflüssig geworden und hatte sich trotz des Wasserstoffs polymerisiert, sodass bei der Destillation alles verharzt war.

Um nun einen möglichst hoch drehenden Kohlenwasserstoff zu erhalten, wurden verschiedene Versuche mit veränderter Zeitdauer des Kochens, sonst aber unter denselben Bedingungen angestellt.

Versuch I.

20 g 2 Methylcarveol wurden mit der doppelten Menge entwässertem essigsaurem Natrium und der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid am Steigrohr nur eine Stunde gekocht. Die Destillation ergab folgende Zahlen:

Bad	mm	Temp.	
79°	9 mm	71,5°	13,2 g
80°		73°	
82°		74°	
83°	9 mm	75°	1.05 g
84°		75°	
84°		76°	

Der Drehungswinkel betrug bei dem durch einstündiges Kochen enstandenen Kohlenwasserstoff + 86° 50′.

Um eventuell die optische Aktivität noch mehr zu steigern, wurde Versuch II angesetzt.

Versuch II.

20 g tertiärer Alkohol wurden unter denselben Bedingungen nur $^1/_4$ Stunde gekocht und nach vollendeter Reinigung destilliert.

Bad	mm	Temp.	
80°	9 mm	72°	7,1 g
80°		73,5°	
85°		74°	
90°	9 mm	77°	1,6 g

Die Drehung betrug + 84° 2′. Auch war sehr viel höher Siedendes im Fraktionskolben zurückgeblieben, welches den Geruch des 2 Methylcarveols besass. Auch der entstandene Kohlenwasserstoff hatte nicht seinen charakteristischen Geruch. Nach allen Beobachtungen zu urteilen, war dieser Versuch nicht günstig verlaufen und ist die angewandte Zeit des Kochens zur vollständigen Umwandlung des tertiären Alkohols in Kohlenwasserstoff zu kurz gewesen.

Versuch III.

20 g tertiärer Alkohol wurden unter denselben Bedingungen $^1/_2$ Stunde am Steigrohr gekocht. Nach dem Ausäthern und Waschen des Aethers wurde destilliert.

Bad	mm	Temp.	
80°	9 mm	72°	9,3 g
81°		74°	
83°		74°	
84°	9 mm	74,5°	2,6 g

Die Hauptfraktion drehte + 89° 32′, der höchste Drehungswinkel, welcher je bei sämtlichen Versuchen gefunden wurde und ist demnach ein halbstündiges Kochen bei kleinen Mengen wohl am geeignetsten. Es ging auch aus diesen Versuchen hervor, dass der rohe Kohlenwasserstoff, wenn möglich, nur einmal destilliert werden sollte. Dies geschah aus einem Claisenkolben, dessen zweites Rohr mit Glasperlen ausgefüllt war.

Eine Analyse ergab folgendes:

0,2242 g Substanz gaben 0,7320 g CO_2 und 0,2274 g H_2O.

$C_{11}H_{16}$

Berech.:	C 89,12	H 10,88
Gef.:	C 89,02	H 11,10

Für die optischen Bestimmungen wurden 3 Portionen von je 20 g Methylcarveol jede für sich auf die schon beschriebene Weise je $^1/_2$ Stunde gekocht und dann jede für sich möglichst schnell destilliert.

Portion I.

Bad	mm	Temp.	
83°	9,5 mm	74°	11,9 g
83°		75°	
84°		76°	

Portion II.

Bad	mm	Temp.	
84,5°	9,5 mm	76°	12,3 g
84°	9 mm	76°	

Portion III.

Bad	mm	Temp.	
81°	8 mm	72°	11,7 g
81°		73°	

I. $d_{20} = 0{,}8745$; II. $d_{20} = 0{,}8747$; II. $d_{20} = 0{,}8748$.

Die drei Proben vereinigt ergaben:

$$\alpha_D^{20} = +90{,}52^0 \quad [\alpha]_D^{20} = +103{,}49^0$$

I. $n_D^{20} = 1{,}50152$; Berech.: $\mathfrak{M}_D / \overline{3} = 49{,}46$

Gef.: $\mathfrak{M}_D / \overline{3} = 49{,}91$

Die Refraktion der zweiten Portion ergab dieselben Zahlen:

II. $n_D^{20} = 1{,}50152$; Gef. $\mathfrak{M}_D = 49{,}91$

Beide Bestimmungen des Brechungsvermögens wurden mit zwei verschiedenen Prismen, deren Nullpunkte vor der Untersuchung noch einmal genau festgestellt worden waren, ausgeführt.

Das 2 Methyl-menthatriën ist eine farblose, stark lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, von angenehmem Geruch, welcher an Limonen und Cajeputöl erinnert. Schon nach kurzem Stehen färbt es sich gelblich und polymerisiert sich, weshalb man es zweckmässiger in ätherischer Lösung, worin es haltbarer ist, aufbewahrt.

Reduktion des 2 Methyl-menthatriëns vermittelst Natrium in amylalkoholischer Lösung.

20 g 2 Methyl-menthatriën wurden in 60 g Amylalkohol gelöst und in die kochende Flüssigkeit möglichst schnell 17 g Natrium eingetragen. Die Flüssigkeit muss während der ganzen Operation in lebhaftem Sieden gehalten werden. Zuletzt wurde

noch etwas Amylalkohol hinzugegeben und nach beendigter Reaktion, zuerst bei 100 mm Druck und schliesslich bei grösserem Vakuum, Amylalkohol und Kohlenwasserstoff abdestilliert. Da nach den Erfahrungen von Rupe und Liechtenhan[1]) eine einmalige Reduktion noch nicht genügt, so wurde deshalb zu der Mischung von abdestilliertem Alkohol und Kohlenwasserstoff wieder soviel Amylalkohol hinzugegeben, bis die Flüssigkeit das ursprüngliche Gewicht hatte und hierauf die oben beschriebene Reduktion wiederholt. Nachdem nun der Kohlenwasserstoff auf diese Art und Weise zweimal reduziert worden war, wurde er zwecks vollständigem Entfernen des Amylalkohols so lange je eine Stunde mit Natrium gekocht und vom entstandenen Natrium-Amylat abdestilliert, bis er dabei keinen Gewichtsverlust mehr erlitt. Zum Schlusse wurde er noch durch Schütteln mit verdünnter ca. 25 % Schwefelsäure von einer nicht unerheblichen Menge piperidinartig riechenden Basen, die aus dem Amylalkohol stammen, befreit und in Aether aufgenommen. Nachdem nun aus dem Aether durch öfteres Waschen mit Sodalösung die noch vorhandene Schwefelsäure entfernt worden war, wurde er nach dem Trocknen über Pottasche abdestilliert und der Kohlenwasserstoff rektifiziert.

Bad	mm	Temp.	
78°	9 mm	71°	Vorlauf
80°	9 mm	72°	Analysensubst.
81°		72°	15,5 g
81°	9 mm	72,5°	Nachlauf

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes ergab: $d_{20} = 0.8576$.

Auch die optischen Bestimmungen liessen auf das Entstehen eines neuen Körpers schliessen.

$$\alpha_D^{20} = -47{,}55^0 \quad [\alpha]_D^{20} = -55{,}44^0$$

$n_D^{20} = 1{,}48502$, $\mathfrak{M}_D$ Berech.: $C_{11}H_{18}$ / 2 49,83

Gef.: $\mathfrak{M}_D$ / 2 50,13.

Zur Verbrennung wurde die Substanz nochmals destilliert; sie ergab folgendes Resultat:

[1]) Rupe und Liechtenhan B. 39, 1122 (1906).

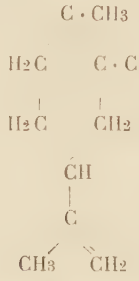
0,1736 g Substanz gaben 0,5613 g CO_2 und 0,1876 g H_2O.

$C_{11}H_{18}$

Berech.:	C 88,00	H 12,00
Gef.:	C 88,13	H 11,98

Folglich wurde das 2 Methyl-menthatriën unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff zu einem neuen Dihydroderivat reduziert.

Der neu entstandene Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$, das 2 Methyl-dihydro-menthatriën,

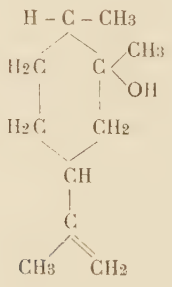


ist eine farblose, dünnflüssige, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruche. Auch er zersetzt sich leicht unter Polymerisation und Verharzung.

Dihydrocarvon.

Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Dihydrocarvon.

Entstehung des tertiären Alkohols $C_{11}H_{20}O$ *2 Methyl-Dihydrocarveol.*



75 g absoluten Aether, 10,3 g Magnesiumspäne und 58,5 g Jodmethyl wurden in Reaktion gebracht. Zu diesem Reaktionsprodukt liess man langsam 45,5 g Dihydrocarvon unter Turbinieren hinzu tropfen. Nach beendigter Reaktion wurde über Nacht stehen gelassen und hierauf unter Eiskühlung wie üblich mit cr. 25 % Schwefelsäure zersetzt. Alsdann wurde ausgeäthert und die durch Jod stark gefärbte ätherische Lösung mit Natronlauge bis zur Entfärbung gewaschen. Das entstandene 2 Methyl-Dihydrocarveol wurde auf folgende Weise vom unveränderten Dihydrocarvon getrennt. Es wurde der vierte Teil des erhaltenen Produktes als unverändertes Dihydrocarvon angenommen. Man liess nun die Substanz mit der berechneten Menge in wenig Wasser gelöstem Hydroxylaminchlorhydrat und Kaliumacetat und so viel Alkohol, als zur vollständigen Lösung nötig ist, einige Tage stehen und kochte hierauf noch 2 Stunden unter Rückfluss. Alsdann wurde mit Wasserdampf übergetrieben, bis das Oxim anfing krystallinisch überzugehen. Das übergegangene Oel wurde mit Aether aufgenommen, letzteres mit Pottasche getrocknet und destilliert. Die Ausbeute betrug 87 %.

Bad	mm	Temp.	
122° 127°	13,5 mm	98° 101°	Vorlauf
127° 128°	13,5 mm	102° 103°	Hauptfraktion
128°	13,5 mm	104°	Nachlauf

Analyse:

0,1717 g Substanz gaben 0,4966 g CO_2 und 0,1838 g H_2O.

$C_{11} H_{20} O$

Berech.:	C 78,57	H 11,90
Gef.:	C 78,84	H 11,88

Die physikalischen Bestimmungen ergaben folgendes Resultat:

$d_{20} = 0{,}9230$; $\alpha_D^{20} = -17{,}89°$ $[\alpha]_D^{20} = -19{,}38°$

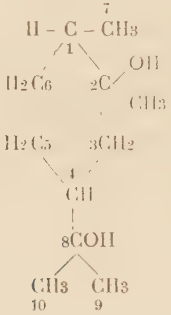
$n_D^{20} = 1{,}47790$ Berech.: $\mathfrak{M}_D / \overline{1} = 51{,}76$

Gef.: $\mathfrak{M}_D = 51{,}51$

Das 2 Methyl-Dihydrocarveol ist eine farblose ziemlich leichtbewegliche Flüssigkeit von Cajeputöl ähnlichem Geruch. Sein Siedepunkt liegt unter 13,5 mm Druck bei 102—103°. Es verbindet sich leicht mit Ferricyanwasserstoff, wenn man es mit einer konzentrierten Lösung von Ferricyankalium und 20% Salzsäure schüttelt. Dabei entsteht ein schöner weisser Körper. Nur wenig verbindet sich der Alkohol mit Kobalticyanwasserstoff.

Einwirkung von Schwefelsäure auf 2 Methyl-Dihydrocarveol.

Bildung des Glycols: 2 Methyl 2.8 dioxyterpan.



Durch Schütteln des 2 Methyl-dihydrocarveols mit der 10fachen Menge 40% Schwefelsäure wurde nicht wie beim Carvon und Dihydrocarvon [1]) Wasser angelagert, sondern im Gegenteil abgespalten und es entstand ein Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$. Um diesen rein darzustellen, wurde eine Versuchsreihe unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt.

I. Versuch.

10 g 2 Methyl-hydrocarveol wurden mit der 10fachen Menge 40% Schwefelsäure 46 Stunden geschüttelt, in Aether aufgenommen, mit Soda gewaschen, über Pottasche getrocknet und destilliert.

[1]) Vergl. Rupe und Schlochoff B 38, 1719 (1905).

Bad	mm	Temp.	
97°	14 mm	77°	7,35 g
100°		82°	
107°		87°	
121°		93°	
126°		104°	
129°		108°	

Da die Siedepunkte noch ziemlich nahe denen des tertiären Alkohols waren, so wurde versucht, den Kohlenwasserstoff rein und frei vom Alkohol zu erhalten.

II. Versuch.

15 g Methyldihydrocarveol wurden mit der 10fachen Menge 45 % Schwefelsäure 56 Stunden geschüttelt, mit Aether aufgenommen, mit Soda gewaschen und destilliert.

Bad	mm	Temp.	
88°	12,5 mm	75°	11,4 g
92°		77°	
95°		80°	
101°		82°	

III. Versuch.

15 g tertiärer Alkohol wurden mit der gleichen Menge 10 % Schwefelsäure und soviel Alkohol bis zur Lösung sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach Verlauf von ca. vier Stunden schied sich ein Oel ab. Dieses Oel wurde in Aether aufgenommen, mit den ätherischen Auszügen vom Filtrate vereinigt, mit Soda gewaschen und destilliert.

Bad	mm	Temp.	
100°	12,5 mm	80°	3,7 g
110°		94°	
117°	12,5 mm	100°	2,7 g
121°		106°	
129°	12.5 mm	112°	5,9 g
140°		120°	
155°		139°	

Der Rückstand der Destillation wurde im Kolben fest. Er löste sich in Benzol, woraus schöne weisse Nadeln auskrystallisierten. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol hatten sie den Schmelzpunkt 135—136°. Eine Analyse ergab, dass dieser Körper das Glycol, das 2 Methyl-2,8 dioxy-terpan war.

0,1310 g Substanz gaben 0,3420 g CO_2 und 0,1376 g H_2O.

$C_{11}H_{22}O_2$

Berech.:	C 70,96	H 11,82
Gef.:	C 71,14	H 11,68

Es hat sich also ein Mol. Wasser an die doppelte Bindung in 8,9 angelagert.[1])

Das 2 Methyl-2,8 dioxy-terpan stellt eine weisse, geschmack- und geruchlose Substanz dar, die in schönen Nadeln krystallisiert. Diese sind in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol leicht, in Ligroïn und Benzol schwerer löslich, weshalb man letzteres am besten als Umkrystallisationsmittel anwendet, und besitzen den Schmelzpunkt 135—136°.

IV. Versuch.

15 g 2 Methyldihydrocarveol wurden mit der gleichen Menge 25% Schwefelsäure und soviel Alkohol, als zur Lösung erforderlich war, sechs Stunden unter Rückfluss gekocht und hierauf destilliert.

Bad	mm	Temp.		
92°	13 mm	76°	8,9 g	[a]
102°		77°		
105°		80°		
106°		85°		
109°	13 mm	88°	1,7 g	[b]
114°		90°		
118°		95°		
120°		98°		
125°		100°		
129°	13 mm	106°	1,1 g	[c]

[1]) Vergl. Rupe und Schlochoff B 38, 1719 (1905)

V. Versuch.

Da beim Kochen des 2 Methyldihydrocarveols mit 10% Schwefelsäure neben dem Kohlenwasserstoff in geringer Menge das 2 Methyl-2,8 dioxy-terpan entstand, so wurde versucht, dieses in grösserer Menge darzustellen, durch Kochen mit 5% Schwefelsäure, um daraus eventuell das Oxyd herzustellen.

10 g 2 Methyl-dihydrocarveol wurden wie bei den ersten Versuchen mit gleichviel 5% Schwefelsäure und Alkohol 11 Stunden gekocht. Hierbei erfolgte keine Oelabscheidung. Nach dem Ausäthern und Waschen mit Soda wurde destilliert.

Bad	mm	Temp.	
103°	13,5 mm	81°	
105°		85°	
108°		87°	
114°		93°	3,45 g
117°		96°	
118°		100°	
121°		103°	
124°	13,5 mm	106°	
125°		109°	1,75 g
127°		110°	
132°	13,5 mm	113°	
136°		117°	
140°		120°	
145°		124°	
148°		129°	2,75 g
152°		135°	
153°		137°	
154°		138°	

Der Rückstand wurde auch hier im Destillierkolben fest und es hatte sich wiederum das 2 Methyl-2,8 dioxy-terpan vom Schmelzpunkt 135—136° gebildet; doch war die Ausbeute sehr gering.

Da alle Versuche keine konstanten Siedepunkte ergaben, so wurde versucht, das noch vorhandene Methyldihydrocarveol durch Kochen mit Natrium zu entfernen.

Zu diesem Zwecke wurde Destillat a vom Versuch IV mit dem Destillate vom Versuch II vereinigt und nochmals, nachdem sie eine Stunde mit Natrium unter Rückfluss gekocht hatten, über Natrium destilliert.

Bad	mm	Temp.	
88°	13,5 mm	74,5°	16,05 g [a]
92°		76°	
93°		79°	
100°		80°	
101,5°		81°	
103°		82°	
105°	14 mm	84°	1,7 g [b]
107°		85°	

Alsdann wurde Fraktion *a.* nochmals eine Stunde mit metallischem Natrium gekocht und destilliert.

Bad	mm	Temp.	
87°	13 mm	73°	15,65 g
90°		75°	
93°		77°	
98°		79°	
103°		82°	

Die nun folgende Destillation wurde zur Analyse benutzt.

Bad	mm	Temp.	
85°	11,5 mm	72°	
88°		74°	
95°	11,5 mm	78°	Analysen-
97°		79°	Substanz
100°	12 mm	82,5°	

Analysen:

I. 0,0745 g Substanz gaben 0,2350 g CO_2 und 0,0642 g H_2O.
II. 0,0762 g Substanz gaben 0,2414 g CO_2 und 0,0809 g H_2O.
III. 0,1215 g Substanz gaben 0,3747 g CO_2 und 0,1350 g H_2O.
IV. 0,1301 g Substanz gaben 0,4036 g CO_2 und 0,1417 g H_2O.
V. 0,1164 g Substanz gaben 0,3610 g CO_2 und 0,1257 g H_2O.

$C_{11}H_{18}$

Berech.:	C	88,00	H 12,00
Gef.:	I. C	85,90	H 9,53
	II.	86,23	11,68
	III.	84,11	12,34
	IV.	84,55	12,06
	V.	84,53	11,94

Da der Kohlenwasserstoff nach den Analysenzahlen zu urteilen, immer noch Sauerstoff enthielt, so wurde er nochmals mehreremale längere Zeit mit Natrium gekocht und dann destilliert.

Bad	mm	Temp.	
85°	14 mm	74°	
87°		75°	
89°		76°	
92°	14 mm	77,5°	Analysen-Substanz
96°		78,5°	
97°	14,5 mm	79°	
98°		80°	
100°		81°	

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1124 g Substanz gaben 0,3466 g CO_2 und 0,1230 g H_2O.

$C_{11}H_{18}$

Berech.:	C 88,00	H 12,00
Gef.:	C 84,07	H 12,09

Auch hier gab die Analyse kein befriedigendes Ergebnis.

Ein Versuch, den Kohlenwasserstoff rein von tertiärem Alkohol mittelst der Ferricyanwasserstoffverbindung herzustellen, misslang, da beide Körper schöne weisse krystallinische Verbindungen gaben.

Ein weiterer Versuch mit 25 % Schwefelsäure zu schütteln, ergab auch keine bessern Resultate.

Einwirkung von Kaliumbisulfat auf 2 Methyl-dihydrocarveol.

Da die Einwirkung von Schwefelsäure auf das 2 Methyl-dihydrocarveol nicht zum erwarteten Ergebnis führte, versuchte man den Kohlenwasserstoff mit Kaliumbisulfat darzustellen.

Die Destillate von einer früheren Untersuchung, welche genau wie Versuch IV ausgeführt worden war, wurden mit der doppelten Menge getrocknetem und pulverisiertem Kaliumbisulfat zwei Stunden unter Rückfluss gekocht, darauf mit Aether ausgeschüttelt und destilliert.

Bad	mm	Temp.	
89°	14 mm	76°	9,7 g
93°		78°	
96°		79°	
100°		81°	
102°		82°	
104°		84°	

Auch hier zeigte die Destillation keine konstanten Siedepunkte.

Einwirkung von wasserfreier Oxalsäure auf 2 Methyl-dihydrocarveol.

10 g 2 Methyl-dihydrocarveol wurden mit 15 g wasserfreier Oxalsäure ca. zwei Stunden am Steigrohr gekocht. Nach dem Ausäthern und Waschen mit Soda wurde unter vermindertem Druck destilliert

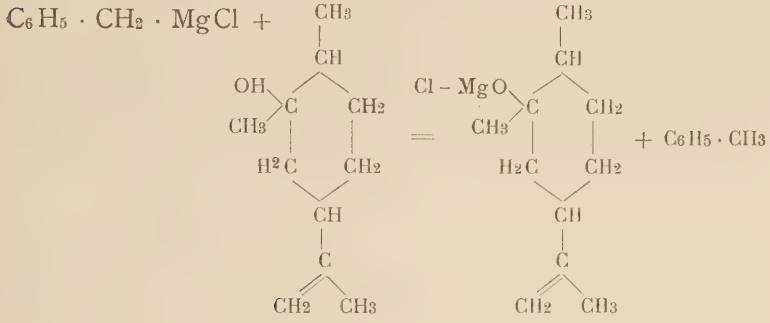
Bad	mm	Temp.	
86°	13,5 mm	74°	5,1 g
105°		80°	
147°		85°	
152°	13,5 mm	87°	2,2 g
210°		180°	
223°		195°	

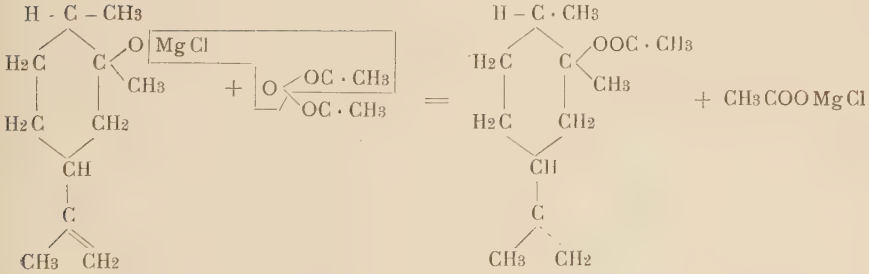
Die Hauptmenge ging zwischen 77—80° über; von 81° bis 180° destillierte nur sehr wenig über.

Acetylierung des 2 Methyl-dihydrocarveol mittelst Benzylmagnesiumchlorid.

Da die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid kein positives Resultat erzielte, wurde sie mit Benzylmagnesiumchlorid und Essigsäureanhydrid versucht darzustellen nach den Vorschriften von Houben [1]), welcher mittelst Grignard'schen Magnesiumverbindungen ein neues Veresterungsverfahren ausfindig gemacht hatte, nach folgender Gleichung:

$C_6H_5 \cdot CH_2Cl + Mg = C_6H_5 \cdot CH_2MgCl$;





Auf 20 g Methyl-dihydrocarveol berechnete sich 3 g Magnesium (1 Mol), 15,06 g Benzylchlorid und 12,14 g Essigsäureanhydrid. Es wurden angewandt auf 20 g tertiären Alkohol 4,5 g Magnesium, 2,3 g Benzylchlorid, 18,5 g Essigsäureanhydrid, und 150 g absoluten Aether. Zwecks Darstellung von Benzylmagnesiumchlorid wurde das Magnesium und Benzylchlorid mittelst Jodmethyl in Reaktion gebracht. Zu diesem

[1]) Houben B 39, 1743 (1906).

Reaktionsprodukt gab man unter Eiskühlung 20 g Methyl-dihydrocarveol und nach Verlauf von einer Stunde das Essigsäureanhydrid hinzu. Alsdann liess man es über Nacht stehen und dann die Zersetzung durch Hineinwerfen von Eisstückchen bewirkt, bis sich zwei klare Flüssigkeitsschichten gebildet hatten. Nach dem Ausäthern wurde destilliert.

Bad	mm	Temp.	
89°	14 mm	74°	
90°		77°	
94°		80°	16,1 g
97°		82°	
104°		83°	

Die Untersuchung wurde jedoch nicht weiter fortgesetzt, da die Siedepunkte keine Abweichung von denen des Kohlenwasserstoffes zeigten.

Versuch zur Darstellung von 2 Methyl-carven (Homolimonen) mit Camphersäure.

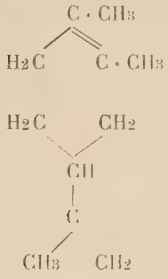
10 g 2 Methyl-dihydrocarveol wurden mit 18 g Camphersäure[1]) in einem Fraktionskolben bis auf 250° im Luftbade erhitzt. Es destillierte ein Oel über, das über Soda mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Das so erhaltene Produkt wurde in Aether aufgenommen und destilliert.

Bad	mm	Temp.	
91°	13 mm	76°	
97°		80°	
101°		84°	2,75 g
103°		85°	
106°	13 mm	89°	
108°		92°	
110°		95°	2,65 g
111°		97°	
117°		101°	

Hierbei ist also kaum Kohlenwasserstoff entstanden.

[1]) Zelikow B 37, 1374 (1904).

Darstellung von 2 Methyl-carven mit Phtalsäure.



10 g 2 Methyl-dihydrocarveol wurden mit 13 g Phtalsäure im Luftbade erhitzt. Das Destillat wurde über Soda mit Wasserdampf abgeblasen und mit Aether aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Aethers wurde der Rückstand mit metallischem Natrium längere Zeit gekocht und hierauf über Natrium destilliert:

Bad	mm	Temp.	
86°	13 mm	72°	5.5 g
95°		75°	
95°		78°	
96°		80°	

Nachdem der Kohlenwasserstoff noch mehreremale mit Natrium behandelt worden war, wurde folgende Destillation zur Analyse verwandt.

Bad	mm	Temp.	
91°	13 mm	74°	
93°	13,5 mm	77°	Analysen-
94°		78°	Substanz
95°		79°	

Analysen:

I. 0,0806 g Substanz gaben 0,2600 g CO_2 + 0,0862 g H_2O.
II. 0,0706 g Substanz gaben 0,2276 g CO_2 + 0,0747 g H_2O.

$C_{11}H_{18}$

Berech.:		C 88,00	H 12,00
Gef.:	I.	C 87,96	H 11,91
	II.	C 87,82	H 11,75

Die physikalischen Bestimmungen ergaben:

$d^{20} = 0{,}8532$; $\alpha_D^{20} = -7{,}99^0$ $[\alpha]_D^{20} = -9{,}36^0$

$n_D^{20} = 1{,}48025$. Berech.: $\mathfrak{M}_D$ / $\bar{2}$ 49,83

Gef.: $\mathfrak{M}_D$ / $\bar{\bar{2}}$ 49,99.

Darstellung von 2 Methyl-carven mittelst Phosphorpentoxyd.

Zu 10 g tertiärem Alkohol wurden 5 g Phosphorpentoxyd [1]) hinzugegeben. Es trat unter heftigem Erwärmen eine lebhafte Reaktion ein, welche man auch unter Umständen durch Erwärmen einleiten musste. Nach vollendeter Einwirkung wurde destilliert; Fraktion 181°—196°, Barometerstand 748 mm, Ausbeute 5,5 g. Alsdann wurde mit metallischem Natrium ca. zwei Stunden gekocht und hierauf destilliert.

Bad	mm	Temp.	
77°	13 mm	59°	
87°		72°	
91°		75°	4,6 g
92°		77°	
95°		79°	

Auch diese Methode ist anwendbar, um das 2 Methyl-carven darzustellen.

Darstellung von 2 Methyl-carven mittelst Chlorzink.

10 g 2 Methyl-dihydrocarveol wurden mit 5 g Chlorzink im Oelbade erhitzt. Bei 160° fand Sieden statt. Nach Verlauf von einer Stunde wurden abermals 5 g Chlorzink hinzugefügt und ca. zwei Stunden gekocht. Dann verdünnte man mit Wasser, ätherte aus und wusch den Aether mit Sodalösung. Nachdem noch einige Zeit mit Natrium gekocht worden war, wurde destilliert:

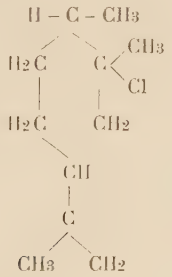
[1]) Knoevenagel A 297, 158 (1897).

Bad	mm	Temp.	
100°	12,5 mm	68,5°	
100°		71°	
96°		74°	
95°		75°	4,25 g
103°		78,5°	
105°		79°	

Wie man sieht, kann man auch mit Hilfe von Chlorzink den Kohlenwasserstoff erhalten, doch wurde diese Methode nicht weiter verfolgt, da die Einwirkung des Chlorzinks jedenfalls eine zu energische ist.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf 2 Methyldihydrocarveol.

Entstehung von 2 Methyl · 2 Chlor $\triangle^{8,9}$ *tetrahydro-p-cymol.*



45 g Phosphorpentachlorid wurden auf der schon beschriebenen Weise (s. Carvon) in Petroläther suspendiert und mit einer Lösung von 30 g 2 Methyldihydrocarveol in Petroläther in Reaktion gebracht. Nach beendeter Einwirkung, welche bei gewöhnlicher Temperatur stattfand, wurde vom unveränderten Phosphorpentachlorid abdekantiert und hierauf $POCl_3$ und Petroläther im Vakuum bei ca. 30—40° abdestilliert. Darauf wurde der Rückstand in Aether aufgenommen, mit Eiswasser gewaschen und destilliert.

Bad	mm	Temp.	
80°	10 mm	58°	4,7 g
84°		65°	
89°		70°	
90°		74°	
93°		78°	
95°		80°	
97°		85°	
100°		90°	
104°	10 mm	96°	6,45 g
107°		99°	
110°		101°	
112°		104°	
113°	10 mm	105°	13,8 g
118°		108°	
127°		111°	
131°		113°	
134°		115°	
140°		117°	

Fraktion II und III wurden nochmals nach dem Aufnehmen in Aether mit Eiswasser gewaschen und nach dem Trocknen destilliert.

Bad	mm	Temp.	
113°	10 mm	93°	6,7 g
113°		97°	
116°		103°	
117°	10 mm	105°	Analysen 4,85 g Substanz
119°		108°	
120°	10 mm	109°	5.05 g
121°		111°	
124°		113°	
127°		117°	

Analyse:

0,2012 g Substanz gaben 0,1562 g Chlorsilber.

$C_{11}H_{19}Cl$

Berech.: Cl 19,01

Gef.: Cl 19,18

Das 2 Methyl 2 chlor $\triangle^{8,9}$ tetrahydro-p-cymol ist eine farblose Flüssigkeit von wenig stechendem Geruch, welches unter 10 mm Druck bei 105°—108° siedet und nach einiger Zeit unter Gelbfärbung sich zersetzt.

Abspaltung von Salzsäure aus 2 Methyl-2 chlor-tetrahydrocymol durch Anilin.

Die auf obigem Wege erhaltene Verbindung $C_{11}H_{19}Cl$ wurde mit einem grösseren Überschuss von Anilin längere Zeit am Steigrohr gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser versetzte man mit Salzsäure und ätherte aus. Der Aether wurde mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und vom ausgeschiedenen schwefelsauren Anilin abfiltriert. Alsdann wurde die überschüssige Schwefelsäure durch Waschen mit Sodalösung entfernt, der Aether getrocknet und abdestilliert. Das so erhaltene 2 Methylcarven wurde über Natrium fraktioniert und hatte den Siedepunkt 195—201° bei 736 mm Barometerstand.

Abspaltung von Salzsäure aus 2 Methyl-2 chlor-tetrahydrocymol durch Chinolin.

In einem Fraktionskolben wurden 2—3 Mol. gewöhnliches Chinolin auf 200—210° (Badtemperatur) erhitzt. Durch einen Capillartrichter, der bis auf den Grund des Kolbens reichte, liess man das Chlorid tropfenweise hinzufliessen, in dem Masse, als der gebildete Kohlenwasserstoff abdestillierte. Das über verdünnte Schwefelsäure aufgefangene Oel wurde in Aether gelöst, der ätherische Auszug mit verdünnter Schwefelsäure und Soda gewaschen und nach dem Trocknen destilliert. Den gebildeten Kohlenwasserstoff destillierte man bei gewöhnlichem Druck über Natrium. Siedepunkt 192—201° bei 735,5 mm Barometerstand. Die hierauf folgende Destillation ergab folgende Siedepunkte:

Bad	mm	Temp.	
101°	10 mm	69°	
101°		72°	8,5 g
101°		76°	

Die Hauptmenge ging zwischen 72—74° über.

Die physikalischen Bestimmungen gaben etwas andere Zahlen, als die des Kohlenwasserstoffs, welcher aus dem 2 Methyl-dihydrocarveol mittelst Phtalsäure hergestellt worden war.

$d_{20} = 0{,}8598$; $\alpha_D^{20} = -21{,}78^0$; $[\alpha]_D^{20} = 25{,}33^0$

$n_D^{20} = 1{,}4860$. Berech.: $\mathfrak{M}_D C_{11} H_{18} / \overline{=} = 49{,}83$

Gef.: 50,08

Das 2 Methyl-carven (Homolimonen) ist eine farblose, stark lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, welches in den gebräuchlichen organischen Solventien leicht löslich ist. Der Siedepunkt liegt unter 10 mm Druck bei 72—74°. Ebenso wie sich der Kohlenwasserstoff leicht mit Ferricyanwasserstoff vereinigt, entsteht auch mit Ferrocyanwasserstoff eine schöne weisse Verbindung. Weniger gut vereinigt sich das 2 Methyl-carven mit Kobalticyanwasserstoff.

Anlagerung von Bromwasserstoff an 2 Methyl-carven.

I. Versuch.

5 g 2 Methyl-carven wurden in dem doppelten Volumen trockenem Petroläther gelöst und in diese Lösung unter Kühlung wasserfreier Bromwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Alsdann wurde der Petroläther im Exsikator verdunstet. Nachdem der Ueberschuss von Bromwasserstoff vollkommen entfernt war, wurde das dunkle, ölige, ziemlich dickflüssige Additionsprodukt analysiert:

0,2212 g Substanz gaben 0,1067 g Bromsilber.

$C_{11} H_{18} \cdot HBr$.

Berech.: Br 34,63

Gef.: Br 20,52

II. Versuch.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei I, nur wurde ohne Lösungsmittel gearbeitet. Nach der Sättigung mit wasserfreier Bromwasserstoffsäure wurde der Ueberschuss an Halogenwasserstoff im Exsikator an KOH + CaO gebunden.

Analyse:

0,2118 g Substanz gaben 0,1598 g Bromsilber.

$C_{11} H_{18} \cdot HBr$

Berech.:	Br 34,63
Gef.	Br 32,10

Wie vermutet wurde, lagert sich nur 1 Mol. Bromwasserstoff an den Kohlenwasserstoff an. Da das Reaktionsprodukt nicht genügend gereinigt werden konnte, so war natürlich ein analysenreines Präparat nicht zu erwarten.

Versuche, den Kohlenwasserstoff zu bromieren, schlugen fehl, da sich die Flüssigkeit kurze Zeit nach dem Eintragen von Brom schwarz färbte und undurchsichtig wurde, so dass man einen Ueberschuss von Brom nicht wahrnehmen konnte. Zweifellos wirkte das Halogen auch substituierend, da starke Bromwasserstoffentwicklung auftrat.

Versuche, vom 2 Methyl-carven Nitrosochlorid, Nitrit, Nitrosat, Nitrosobromid herzustellen, versagten. Es bildeten sich immer ölige, blau gefärbte Schichten, welche nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Nur einmal wurde bei dem Versuche, das Nitrit darzustellen, eine sehr geringe Menge einer festen Substanz erhalten, die aber bei dem Versuche, sie aus Methylalkohol umzukrystallisieren, verloren ging.

Versuch zur Reduktion des 2 Methyl-carvens mittelst Natrium in amylalkoholischer Lösung.

20 g 2 Methyl carven wurden auf die schon beschriebene Weise (siehe Carvon) mit derselben Menge Amylalkohol und Natrium behandelt. Nachdem der Kohlenwasserstoff von Verunreinigungen befreit worden war, betrug sein Siedepunkt bei 12 mm Druck 74—76°.

Das spezifische Gewicht betrug $d_{20} = 0{,}8487$ (0,8532). Da die Differenz der spezifischen Gewichte zwischen dem ursprünglichen Kohlenwasserstoff und dem mit Natrium behandelten keine grosse war, sondern nur 0,0045 betrug, so wurde dieselbe Menge noch mehreremale, im ganzen 5 mal, auf die gleiche Weise mit Natrium und Amylalkohol behandelt. Da

auch nach diesen Operationen das spezifische Gewicht keine grössere Differenz zeigte, sondern zwischen 0,8487 und 0,8476 schwankte, so konnte mit Sicherheit angenommen werden, dass sich der Kohlenwasserstoff nicht reduzieren lässt.

Oxydation von 2 Methyl-carven mit 1% Kaliumpermanganatlösung.

3 g Kohlenwasserstoff wurden mit der berechneten Menge eiskalter 1prozentiger Kaliumpermanganatlösung geschüttelt. Ab und zu wurde durch Eintauchen in Eiswasser das Oxydationsprodukt noch abgekühlt und so lange mit dem Schütteln fortgefahren, bis die Kaliumpermanganatfarbe verschwunden war. Hierauf wurde die ganze Flüssigkeit aufgekocht, und durch Wasserdampf der unveränderte Kohlenwasserstoff abgeblasen. Nun filtrierte man den Braunstein ab, wusch letzteren noch mehrere Male mit heissem Wasser aus und engte Filtrat und Waschwässer ein. Zum Schlusse wurde noch mit Tierkohle gekocht und hierauf nach dem Filtrieren mit Aether extrahiert. Da das gesuchte Glycol nicht entstanden war, so wurde versucht mit 4prozentiger Kaliumpermanganatlösung zu oxydieren.

Oxydation von 2 Methyl-carven mit 4% Kaliumpermanganatlösung.

10 g Kohlenwasserstoff wurden mit je 50 cm^3 eiskalter 4prozentiger Kaliumpermanganatlösung solange geschüttelt, bis die violette Farbe des Permanganats auch nach längerem Schütteln noch sichtbar war. Bis zum Endpunkte der Oxydation wurden 900 cm^3 Permanganatlösung verbraucht. Nachdem nochmals aufgekocht wurde, filtrierte man den Braunstein ab, wusch ihn mehrere Male mit heissem Wasser aus und konzentrierte die ganze Flüssigkeit. Alsdann wurde mit Aether im Extraktionsapparat extrahiert und der Aether abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt und solange mit Kreide gekocht, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr stattfand. Dann wurde heiss filtriert, das Filtrat eingedampft und der amorphe Rückstand mit Wasser aufgenommen.

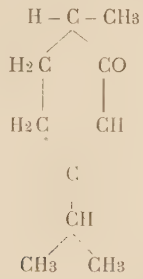
Nachdem nun mit verdünnter Salzsäure angesäuert worden war, ätherte man die Flüssigkeit 5—6 mal aus. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieben harzige Massen, die man trotz sorgfältiger Reinigung nicht zur Krystallisation bringen konnte.

Auch eine Oxydation mit Mercuriacetat ergab ein negatives Resultat.

Carvenon.

Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Carvenon.

Das zu diesem Zwecke angewandte Carvenon



wurde auf folgende Weise nach Klages[1]) dargestellt. Gleiche Teile Dihydrocarvon und wasserfreier Ameisensäure wurden 3—4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Darauf wurde die Ameisensäure so gut als möglich im Oelbade abdestilliert und der Rückstand in Aether aufgenommen. Der Aether wurde hierauf mit Sodalösung solange gewaschen, bis er neutral reagierte. Nach dem Trocknen wurde er abdestilliert und der Rückstand rektifiziert. $Kp_{10,5} = 98—99^0$. Bei 742 mm Barometerstand siedete das Carvenon bei $224—226^0$.

Das so erhaltene Carvenon wurde nun mit Methylmagnesiumjodid in Reaktion gebracht wie folgt:

Auf das Reaktionsgemisch von 80 g absolutem Aether, 10,3 g Magnesiumspäne und 58,5 g Jodmethyl lässt man langsam 45,5 g Carvenon eintropfen. Zur Beendigung der Re-

[1]) Klages B. 32, 1519 (1899).

aktion lässt man einige Zeit stehen und um eine zu stürmische Zersetzung durch Schwefelsäure zu vermeiden, leitet man die Reaktion unter Eiskühlung mit Wasser ein und vollendet sie mit einer 25 % Schwefelsäure. Alsdann wurde das Reaktionsprodukt ausgeäthert und der Aether durch Waschen mit verdünnter Natronlauge vom Jod gereinigt, durch Pottasche getrocknet und auf die beim Dihydrocarvon beschriebene Methode vom eventuell noch vorhandenen Carvenon vermittelst Hydroxylaminchlorhydrat gereinigt. Das reine Produkt destillierte man unter vermindertem Druck:

Bad	mm	Temp.	
120°	10 mm	82°	12.5 g
118°		84°	
118°		85°	
116°	10,5 mm	85,5°	21,55 g
116°		87°	
100°	10,5 mm	88°	8,0 g
103°		90°	
105°		91°	
109°		94°	

Vor- und Nachlauf wurden vereinigt und nochmals von 85°—87° getrennt aufgefangen.

Bad	mm	Temp.	
100°	10,5 mm	82°	8,4 g
102°	11 mm	86°	5,1 g
108°		87°	
110°	11 mm	94°	3,8 g

Da nach dem Siedepunkte zu urteilen ein Kohlenwasserstoff entstanden war, so wurde zunächst mit Natrium gekocht. Dieses reagierte jedoch ziemlich stark, sodass man annahm, dass doch ein sauerstoffhaltiger Körper entstanden sein könnte. Um jedem Zweifel aus dem Wege zu gehen, wurde die Substanz noch mehreren Destillationen unterworfen und dann analysiert.

Vor der Analyse wurde die Substanz bei gewöhnlichem Drucke destilliert. Dabei beschlug sich der Destillierkolben mit Feuchtigkeit. Aus dieser Beobachtung konnte man annehmen, dass durch blosses Erhitzen sich Wasser aus dem tertiären Alkohol abspalten würde und so der Kohlenwasserstoff entstehen könnte, wie dies beim Thujon[1]) der Fall ist.

Die Destillation verlief folgendermassen:

Destillat I. 737 mm Sdp. 145 – 197°; 4,4 g.

Destillat II. Sdp. 202°—207°; 17 g.

Destillat II. wurde zur Analyse nochmals sorgfältig destilliert.

Bad	mm	Temp.	
97° 100°	10 mm	81° 84°	0,4 g
108° 101°	10 mm	84° 85°	7,1 g
102° 104°	10 mm	86° 88°	0,6 g

Analysen:

I. 0,0950 g Substanz gaben 0,3150 g CO_2 und 0,1051 g H_2O.
II. 0,0936 g Substanz gaben 0,3060 g CO_2 und 0,1074 g H_2O.

	$C_{11}H_{18}$	
Berech.:	C 88,00	H 12,00
Gef.:	C 90,04	H 12,10
	C 89,10	H 12,72

Diese Analysen lassen den Schluss zu, dass die Substanz durch Jod eventuell verunreinigt ist, was auch die durch das Jod verursachte Gelbfärbung des bei der Verbrennung entstandenen Wassers erklären würde; aber sowohl eine Prüfung auf Jod mittelst eines Kupferdrahtes als auch eine Analyse nach Carius ergaben ein negatives Resultat.

Sämtliche Fraktionen wurden vereinigt und nochmals längere Zeit mit Natrium gekocht und hierauf unter gewöhnlichem Druck destilliert.

[1]) Dissertation Lagemann. Basel 1908.

I. Fraktion $Sdp_{740} = 187^0—200^0$.
II. Fraktion $Sdp = 200^0—208^0$; 21,35 g.

Die II. Fraktion gab nach nochmaligem Kochen mit Natrium bei der Destillation folgende Siedepunkte:

Bad	mm	Temp.	
100°	8,5 mm	78°	20,4 g
100°		81°	
100°		83°	
101°		84°	
101°		86°	
111°		88°	

Zersetzung des Additionsproduktes von Methylmagnesiumjodid und Carvenon durch Chlorammonium.

Zu dem Reaktionsgemisch, bestehend aus 80 g absolutem Aether, 10,3 g Magnesiumspäne und 58,5 g Jodmethyl, wurden 45,5 g Carvenon langsam zutropfen gelassen. Nach 24-stündigem Stehen war sicher die Reaktion beendet und man zersetzte alsdann unter guter Eiskühlung mit einer gesättigten Chlorammoniumlösung in der Weise, dass man die eiskalte Lösung langsam zu der gekühlten Aetherlösung zutropfen liess. Das Reaktionsprodukt wurde noch dreimal ausgeäthert, mit der Hauptmenge Aether vereinigt, über Pottasche getrocknet und destilliert.

Bad	mm	Temp.	
103°	9 mm	80°	6,45 g
103°		83°	
101°		84°	
101°	9 mm	85°	25,3 g
99°		86°	
98°	9 mm	87°	13,75 g
100°		90°	
101°		93°	

Auch hier wurde wie bei der Zersetzung mit 25 % Schwefelsäure die mittlere Fraktion (25,3 g) längere Zeit mit Natrium gekocht und bei gewöhnlichem Druck über Natrium destilliert. Bei 745 mm Barometerstand erhielt man folgende Fraktionen:

Destillat I. 177°—200°; 2,3 g.

Destillat II. 200°—207°; 20,5 g.

Dieses zweite Destillat wurde mit dem Endprodukt von der Zersetzung mit Schwefelsäure vereinigt (20,4 g) und unter vermindertem Druck destilliert:

Bad	mm	Temp.	
105° 103°	9,5 mm	83° 85°	6,65 g
102° 102°	9,5 mm	86° 87°	21,4 g
102° 104°	9,5 mm	88° 91°	11,7 g

Die mittlere Fraktion wurde nochmals 1—2 Stunden mit metallischem Natrium gekocht und hierauf für die Analyse sorgfältig destilliert.

Bad	mm	Temp.	
102° 101,5°	10 mm	84° 86°	0,35 g
101° 100°	10 mm	86° 87°	17,6 g
98° 100°	10 mm	88° 90°	0,6 g

Analysen:

I. 0,1288 g Substanz gaben 0,4149 g CO_2 und 0,1416 g H_2O.
II. 0,1174 g Substanz gaben 0,3796 g CO_2 und 0,1286 g H_2O.

		$C_{11}H_{18}$	
Berech.:		C 88,00	H 12,00
Gef.:	I.	C 87,81	H 12,18
	II.	C 88,16	H 12,18

Die physikalischen Bestimmungen ergaben:

$$d_{20} = 0{,}8563;\ \alpha_D^{20} = +0{,}69^0\ [\alpha]_D^{20} = +0{,}80^0$$
$$n_D^{20} = 1{,}49613;\ \text{Berech.: } \mathfrak{M}_D\ C_{11}\ H_{18}\ /\overline{=}_2 = 49{,}83$$
$$\text{Gef.: } \mathfrak{M}_D = 51{,}20$$

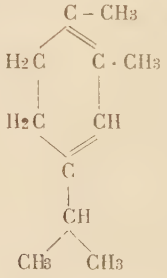
Später wurden nochmals aus einer neuen Menge Substanz die physikalischen Konstanten bestimmt und es ergaben sich folgende Zahlen:

Zweite physikalische Bestimmungen.

$$\alpha_D^{20} = +0{,}58^0;\ [\alpha]_D^{20} = +0{,}67^0$$
$$n_D^{20} = 1{,}49613;\ \text{Berech.: } \mathfrak{M}_D\ C_{11}\ H_{18}\ /\overline{=}_2 = 49{,}83$$
$$\text{Gef.: } \mathfrak{M}_D = 51{,}20$$

Die kleine Rechtsdrehung rührt wahrscheinlich von einer minimalen Spur Verunreinigung von Carvon her, woraus ja das angewandte Dihydro-Carvon hergestellt wurde, oder aber es ist eine kleine Menge eines Kohlenwasserstoffs von anderer Konstitution entstanden. Die Exaltation jedoch der molekularen Refraktion, welche beide Male beobachtet wurde, ist ein Beweis dafür, dass der Kohlenwasserstoff eine konjugierte Doppelbindung besitzt.

Der entstandene Kohlenwasserstoff, das 2 Methyl $\triangle^{1,3}$ menthatriën:



ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von sehr geringer Viscosität. Der Geruch ist ein süsslicher, nicht unangenehmer und ist der Kohlenwasserstoff in Aether, Alkohol, Benzol, Ligroin leicht löslich, unlöslich in Wasser.

Versuch zur Reduktion des 2 Methyl $\triangle$1,3 Menthatriëns mittelst Natrium in amylalkoholischer Lösung.

20 g Kohlenwasserstoff wurden in 60 g Amylalkohol gelöst und in die kochende Flüssigkeit möglichst schnell 17 g Natrium eingetragen. Zum Zwecke der Reinigung des Kohlenwasserstoffs vom Amylalkohol wurde das Destillat so oft mit Natrium gekocht und wieder unter vermindertem Drucke abdestilliert, bis es ein konstantes Gewicht aufwies. Zuletzt war es noch notwendig, den Kohlenwasserstoff durch Waschen mit einer 25 % Schwefelsäure von einer nicht unerheblichen Menge piperidinartig riechender Basen, stammend aus dem Amylalkohol, zu befreien. Alsdann wurde mit Aether aufgenommen, dieser durch Waschen mit Salzlösung von der Schwefelsäure befreit und über Pottasche getrocknet und destilliert.

Bad	mm	Temp.	
87°	11,5 mm	84°	Vorlauf
87°	11,5 mm	85°	Hauptfraktion
87°		86°	
89°		87°	
95°	11 mm	89°	Nachlauf
99°		92°	

Für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes wurde die mittlere Fraktion nochmals destilliert und das bei 86°—87° bei 11 mm Druck Uebergehende zur Analyse verwandt. Da das spezifische Gewicht sich kaum geändert hatte, so wurde die Reduktion mit der schon einmal reduzierten Substanz wiederholt. Nach beendigter Reaktion wurde der Kohlenwasserstoff auf die schon beschriebene Weise vom Amylalkohol gereinigt und schliesslich für die Bestimmung des spezifischen Gewichts zweimal unter vermindertem Druck destilliert.

Bad	mm	Temp.	
88°	10,5 mm	84°	Vorlauf
88°		84,5°	
89°	10 mm	85°	Analysen-Substanz
89°		86°	
90°		87°	
91°	11 mm	89°	Nachlauf
97°		91°	
99°		95°	

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts ergab: $d_{20} = 0{,}8595$.

Da der Unterschied zwischen den Dichten des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs und dem des reduzierten Körpers kein grosser ist, ja sogar der letztere ein etwas grösseres spezifisches Gewicht hat als der erstere, so ist wohl mit Recht anzunehmen, dass sich das 2 Methyl-$\Delta^{1,3}$-menthatriën nicht reduzieren lässt.

Pulegon.

Reinigung des Pulegons mittelst der Bisulfitverbindung.[1])

100 g des käuflichen Pulegons wurden mit 200 cm^3 Bisulfitlösung und 50—60 cm^3 Alkohol etwa 10 Tage unter öfterem Umschütteln stehengelassen, bis die ganze Masse fest geworden ist. Darauf saugt man vom Flüssiggebliebenen ab und presst die Bisulfitverbindung mittelst einer Presse gut ab. Nun wird die trockene Masse im Kupferkolben mit verdünnter Natronlauge verseift. Sobald eine Probe nach dem Erkalten nichts Festes mehr abscheidet, wird mit Wasserdampf das nunmehr reine Pulegon abgeblasen, in Aether aufgenommen, dieser getrocknet und nach dem Abdestillieren unter vermindertem Druck rektifiziert.

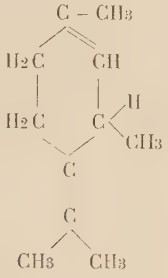
Der Siedepunkt des reinen Pulegons ist bei 14 mm Druck 100—101°, bei 11 mm 96—97°.

Das spezifische Gewicht war: $d_{20} = 0{,}9367$; die optische Drehung betrug $\alpha_D^{20} = +20{,}93^0$ $[\alpha]_D^{20} = +22{,}34^0$. Ausbeute ca. 50%.

[1]) Baeyer B. 28, 652 (1895).

Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Pulegon.

Entstehung von 3 Methyl $\triangle^{1,4\,(8)}$ Menthatriën.



45,5 g reines Pulegon wurden mit Methylmagnesiumjodid in Reaktion gebracht. Letzteres erhielt man aus 10,3 g Magnesiumspäne, 80 g absolutem Aether und 58,5 g Jodmethyl. Nach 24-stündigem Stehen wurde unter Eiskühlung mit einer gesättigten Chlorammoniumlösung zersetzt, bis sich zwei klare Schichten gebildet hatten. Die obere Schicht wurde von der unteren getrennt und die letztere noch zwei- bis dreimal mit Aether ausgeschüttelt. Alsdann wurden sämtliche Aetherauszüge vereinigt, mit verdünnter Natronlauge zwecks Jodentfernung mehrere Male gewaschen und über Pottasche getrocknet.

Um das eventuell noch unveränderte Pulegon zu entfernen, wurde auf folgende Weise verfahren: Man nahm an, dass der vierte Teil des erhaltenen Produktes aus unverändertem Pulegon bestünde. Die über Pottasche getrockneten Aetherauszüge wurden vom Aether durch Destillation befreit und der Rückstand mit der berechneten Menge von, in wenig Wasser gelöstem, salzsaurem Hydroxylamin und Kaliumacetat und so viel Alkohol, als zur vollständigen Lösung nötig war, zwei Tage stehen gelassen. Hierauf wurde noch zwei Stunden unter Rückfluss gekocht und dann mit Wasserdampf das Oel abgeblasen, in Aether aufgenommen, letzterer mit Pottasche getrocknet und nach dem Abdestillieren des Aethers der Rückstand destilliert. Die Destillation der doppelten Menge Pulegons, also 91,0 g, ergab folgendes Resultat:

Bad	mm	Temp.	
71°	14 mm	63°	
71°		67°	
78°		69°	
80°		71°	26,75 g
82°	13 mm	72°	
85°		75°	
87°		76°	
87°	13 mm	76°	
87,5°		78°	
93°		82°	34 g
95°		83°	
100°		87°	

Nachdem beide Fraktionen noch mehrere Male mit Natrium gekocht worden waren, wurde zum Schlusse bei gewöhnlichem Druck über Natrium langsam destilliert. Die Hauptmenge ging unter 745 mm Barometerstand bei 178—179° über.

Zur Verbrennung und zu den physikalischen Bestimmungen wurde die Substanz nochmals destilliert:

Bad	mm	Temp.	
67°	16 mm	64°	Vorlauf
68°		67°	10,65 g
74°		70°	
76°	16 mm	71°	Analysensubst.
76°		73°	23,9 g
76°	16 mm	75°	
78°		77°	Nachlauf
82°		81°	15,0 g
86°		84°	

Analysen:

I. 0,2258 g Substanz gaben 0,7263 g CO_2 und 0,2493 g H_2O.
II. 0,1658 g Substanz gaben 0,5342 g CO_2 und 0,1807 g H_2O.

$C_{11}H_{18}$

Berech.:	C 88,00	H 12,00
Gef.:	C 87,68	H 12,26
	C 87,81	H 12,06

Physikalische Bestimmungen.

$d_{20} = 0{,}8402$; $\alpha_D^{20} = -81{,}41^0$; $[\alpha]_D^{20} = -96{,}89^0$

$n_D^{20} = 1{,}47252$; Berech.: $\mathfrak{M}_D\ C_{11}\ H_{18}$ / $\overline{=}$ 49,83

Gef.: $\mathfrak{M}_D$ 50,18

Das 3 Methyl $\triangle^{1,4(8)}$ Menthatriën ist eine leicht bewegliche, farblose, wasserklare Flüssigkeit und es hat, was Geruch, Geschmack und Löslichkeit anbetrifft, mit dem aus Carvenon dargestellten Kohlenwasserstoff, dem 2 Methyl $\triangle^{1,3}$ menthatriën, Aehnlichkeit.

Später wurde eine neue Synthese mit Methylmagnesiumjodid mit genau denselben Mengenverhältnissen angesetzt, jedoch die Zersetzung des Reaktionsproduktes mit 25 % Schwefelsäure statt mit einer konzentrierten Chlorammoniumlösung bewirkt.

Nach vorausgegangener Reinigung des Kohlenwasserstoffs mit Hydroxylaminchlorhydrat, Kaliumacetat und Alkohol wurde destilliert:

Bad	mm	Temp.	
70°	14 mm	66°	
72°		69°	
74°		70°	23,85 g
77°		72°	
78°		73°	
78°	14 mm	73°	12,6 g
93°		79°	

Nach mehrmaligem Kochen mit Natrium und Abdestillieren des Kohlenwasserstoffs wurde zum Schlusse bei gewöhnlichem Druck über Natrium durch langsames Destillieren der Kohlenwasserstoff gereinigt. Die Hauptmenge ging unter 733 mm bei 177—179° über. Für eine zweite physikalische Bestimmung wurde die Hauptfraktion nochmals unter vermindertem Druck destilliert:

Bad	mm	Temp.	
69°	13 mm	64°	Vorlauf
69°		66°	2,05 g
71°	13 mm	66°	Analysensubst.
74°		67°	16,7 g
74°	13 mm	68°	Nachlauf
76°		70°	3,2 g

Zweite physikalische Bestimmung:

$d_{20} = 0{,}8395$; $\alpha_D^{20} = -81{,}90^0$; $[\alpha]_D^{20} = -97{,}55^0$

Versuch zur Reduktion von 3 Methyl-$\triangle^{1,4(8)}$-Menthatriën mittelst Natrium in amylalkoholischer Lösung.

20 g Kohlenwasserstoff wurden in 60 g Amylalkohol gelöst und in die kochende Flüssigkeit 17 g Natrium möglichst rasch eingetragen und die Flüssigkeit während der ganzen Operation in lebhaftem Sieden gehalten. Nach beendigter Reaktion wurde der Kohlenwasserstoff auf die schon beschriebene Weise (siehe Carvon) vom Amylalkohol gereinigt und zum Schlusse durch Schütteln mit 25 % Schwefelsäure von den piperidinartig riechenden Basen befreit. Nun wurde in Aether aufgenommen und vor der Destillation mehrere Male mit Sodalösung gewaschen.

Bad	mm	Temp.	
66°	15 mm	64°	2,5 g
71°		67°	
73°	15 mm	69°	Analysen-
75°		69°	substanz
75°		70°	13,25 g
78°	15 mm	72°	0,8 g

Das spezifische Gewicht betrug: $d_{20} = 0{,}8383$.

Da die Differenz zwischen dem spezifischen Gewicht des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs und demjenigen mit Natrium

behandelten ein geringer ist, sie beträgt nur 0,0012, so konnte man annehmen, dass er sich nicht reduzieren lässt.

Trotzdem wurde ein zweiter Reduktionsversuch und zwar nach Bamberger[1]) angesetzt.

Die ganze Menge Natrium (17 g) wurde in einem Jenenser Kolben von 500 cm^3 Inhalt eingetragen. Alsdann wurde der Kolben im Oelbade auf 150° erhitzt und zu dem geschmolzenen Natrium die siedend heisse Lösung von 20 g Kohlenwasserstoff in 60 g Amylalkohol durch ein Trichterrohr, welches bis auf den Boden des Kolbens reichte, auf einmal hinzugefügt. Die Temperatur wurde allmählich auf 200° gesteigert und nach beendigter Reaktion entfernte man den Amylalkohol auf die bekannte Art und Weise. Hierauf wurde destilliert:

Bad	mm	Temp.	
85°	11 mm	63°	12,7 g
85°		65°	
85°		66°	

Das spezifische Gewicht betrug hier $d_{20} = 0{,}8386$.

Da auch hier das spezifische Gewicht des Kohlenwasserstoffes nicht abgenommen hatte, ja sogar um einen kleinen Betrag grösser war, so konnte man endgültig annehmen, dass er sich nicht reduzieren lässt.

Einwirkung von wasserfreier Ameisensäure auf 3 Methyl $\triangle^{1,4(8)}$ Menthatriën.

Wie beim Pulegon[2]) durch Kochen mit wasserfreier Ameisensäure sich Aceton abspaltet und Methylhexanon entsteht, so wurde versucht, durch Abspaltung von Aceton aus dem Kohlenwasserstoff eventuell das Dimethylhexanon zu erhalten.

20 g Kohlenwasserstoff wurden mit der gleichen Menge wasserfreier Ameisensäure auf dem Sandbade 10 Stunden in leichtem Sieden erhalten. Dann wurde aus dem Oelbade die Ameisensäure und eventuell entstandenes Aceton und Dimethylhexanon abdestilliert und den Rückstand wiederum 10 Stunden mit der abdestillierten Ameisensäure erhitzt. Es destillierten 2 Schichten über zwischen 96—101°. Sie wurden von einander

[1]) Bamberger B. 20, 2916 (1887).
[2]) Wallach A. 289, 345 (1896).
Klages B. 32, 2567 (1899).

getrennt; die untere war Ameisensäure, die obere dagegen, welche für sich destilliert bei 179—180° überging, war unveränderter Kohlenwasserstoff. Letzterer wurde mitsamt der Ameisensäure zum Rückstand hinzugefügt und nochmals 10 Stunden gekocht. Die zweite Destillation ergab wiederum 2 Schichten, welchei 94°—100° übergingen. Es war abermals unveränderter Kohlenwasserstoff und Ameisensäure. Nun wurde noch versucht den Rückstand unter vermindertem Druck zu destillieren.

Bad	mm	Temp.	
96°	16,5 mm	64°	Ameisensäure
120°		64°	
187°	15 mm	86°	ging nichts
210°		180°	mehr über

Demnach war der Rückstand verharztes und polymerisiertes Ausgangsmaterial.

Oxydation von 3 Methyl $\triangle^{1,4(8)}$ Menthatriën mit 4% Kaliumpermanganatlösung.

20 g Kohlenwasserstoff wurden solange mit je 100 cm³ 4% Kaliumpermanganatlösung auf der Schüttelmaschine geschüttelt, bis alles Oel verschwunden war und die violette Farbe des Permanganats auch nach längerer Zeit nicht mehr verschwand. Im Ganzen wurden 2900 cm³ Kaliumpermanganatlösung verbraucht. Nun wurden von der ganzen Menge 100 cm³ mit Wasserdampf unter Kohlensäureeinleiten abgeblasen und in diesem Destillat auf Aceton geprüft. Mit Nitroprussidnatrium gab es die Legal'sche Acetonreaktion.[1]) Auch mit Semicarbazidchlorhydrat und essigsaurem Kali entstanden, nach dem Ausäthern und Verdunstenlassen des letzteren, Krystalle, welche den Schmelzpunkt des Acetonsemicarbazons von 185 bis 186° aufwiesen. Demnach hatte sich, wie es auch zu erwarten war, Aceton abgespaltet.

Nun wurde die ganze Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Braunstein abgesogen, letzteren noch mehrere Male mit heissem Wasser ausgewaschen und hierauf Filtrat und Waschwässer

[1]) Fresenius, Zeitschrift f. analyt. Chemie 24. 148.

unter Kohlensäureeinleiten eingeengt. Alsdann wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei man sehr deutlich den Geruch von Essigsäure wahrnehmen konnte. Dann wurde mit Aether im Extraktionsapparat extrahiert und der Aether abdestilliert. Der Rückstand wurde so oft mit Wasser auf dem Wasserbade behandelt, bis der Geruch von Essigsäure verschwunden war. Nun wurde mit Hülfe von Phenolphtaleïn mit verdünnter Natronlauge genau neutralisiert und heiss mit heisser Kupferacetatlösung versetzt. Das ausgefallene Kupfersalz wurde nach dem Erkalten abfiltriert und in einem Kolben in viel Wasser suspendiert und bei ca. 70° durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Nachdem sämtliches Kupfer in Schwefelkupfer übergeführt worden war, wurde letzteres abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und nachdem man mit Ammoniumsulfat gesättigt hatte, öfters ausgeäthert. Die grösste Menge Aether wurde abdestilliert und der Rest in eine Krystallisationsschale gegossen. Es schieden sich Krystalle aus, welche auf Ton gestrichen wurden, um vom anhaftenden Oel getrennt zu werden. Nach öfterem Umkrystallisieren aus Wasser hatten sie den Schmelzpunkt von 153—154°. Da Adipinsäure bei 149—150° schmilzt, so wäre es vielleicht möglich gewesen, dass diese Säure vorlag (theoretisch allerdings fast ausgeschlossen). Doch zeigte das Gemisch mit reiner Adipinsäure einen viel niedrigeren Schmelzpunkt, nämlich 120—127° an.

Eine Verbrennung ergab folgendes Resultat:

0,0928 g Substanz gaben 0,2122 g CO_2 und 0,0838 g H_2O.

Berech.: für eine Formel $C_3 H_6 O$

C 62,07 H 10,34 O 27,58

Gef.: C 62,36 H 10,02 O 27,62

Aus diesen Zahlen lässt sich also eine Formel $C_3 H_6 O$ oder $C_6 H_{12} O_2$ berechnen. Da aber nur sehr wenig von der beschriebenen Substanz entstanden war, so konnte man keine Kontrollanalyse machen und musste man sich mit der einen Analyse begnügen.

Dieses eine Produkt der Oxydation ist eine weisse, krystallinische Substanz und bildet feine weisse Prismen vom Schmelzpunkt 153—154°. Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Wasser und Aether.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Carvoxim.

10 g Carvoxim wurden mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid $^1/_2$ Stunde am Steigrohr gekocht. Hierauf verjagte man auf dem Wasserbade im Vakuum das überschüssige Anhydrid.

Der Rückstand im Kolben war ganz von Krystallen durchsetzt und er wurde unter vermindertem Druck destilliert:

Bad	mm	Temp.	
100°	17 mm	62°	1,3 g Vorlauf
104°		63°	
118°	17 mm	100°	ging nichts
149°		104°	über
187°	16,5 mm	160°	8,3 g
191°		165°	wurde fest

Die letzte Fraktion wurde nach dem Erkalten fest und krystallisierte in seideglänzenden Nadeln. Sie wurden auf Ton gestrichen und aus Ligroïn, in welchem sie noch verhältnismässig leicht löslich waren, umkrystallisiert und hatten den Schmelzpunkt 60—61°. Nach nochmaliger Umkrystallisation, bei welchem sich der Schmelpunkt der Substanz nicht veränderte, wurde analysiert. Da man wohl annehmen konnte, dass das Acetylderivat entstanden sei, welches Goldschmidt und Zürrer[1]) als Flüssigkeit schon erhalten hatten, so wurde doch, um jeden Zweifel zu beseitigen, zuerst eine Molekulargewichtsbestimmung gemacht. Diese wurde nach der Beckmann'schen Gefriermethode ausgeführt und ergab folgendes Resultat:

0,3330 g Substanz in 12,80 g Benzol gelöst ergaben eine Gefrierpunkterniedrigung von 0,655° und daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 205.

Berech.: für $C_{12}H_{17}O_2N = 207$

Analyse:

0,1962 g Substanz gaben 0,4982 g CO_2 und 0,1494 g H_2O.
0,1896 g Substanz gaben 11,5 cm^3 N bei 744 mm und 18°.

$C_{12}H_{17}O_2N$

Berech.:	C 69,56	H 8,21	N 6,76
Gef.:	C 69,25	H 8,46	N 6,85

[1]) Goldschmidt und Zürrer B. 17, 2072 (1884).

Die Acetylverbindung krystallisiert in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 60--61°. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Chloroform und Methylalkohol, etwas schwerer in Ligroïn und unlöslich in Wasser. Die Substanz ist optisch aktiv und dreht ca. + 50°.

Bei der Verseifung der Acetylverbindung mit alkoholischem Kali entstand ein weisser Körper, der den charakteristischen Geruch von Carvoxim hatte und den Schmelzpunkt von 71—72° aufwies. Es hatte sich also Carvoxim zurückgebildet. Es wurde nun eine Versuchsreihe angesetzt unter Abänderung der Zeitdauer des Kochens.

Versuch I.

10 g Carvoxim wurden mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid 3/4 Stunden gekocht. Unter fühlbarem Erwärmen löste sich das Oxim beim Abwiegen in Essigsäureanhydrid auf. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Anhydrids wurde der Kolbeninhalt fest und wurde destilliert.

Bad	mm	Temp.	
176°	17 mm	152°	Vorlauf
178°		154°	
186°	17 mm	158°	8,25 g
187°		161°	

Die letzte Fraktion wurde unter merklicher Erwärmung fest und zeigte nach der Reinigung und Umkrystallisierung aus Ligroïn den Schmelzpunkt von 60°. Es war also wieder die Acetylverbindung entstanden.

Versuch II.

10 g Carvoxim wurden 1 Stunde mit der doppelten Menge Anhydrid am Steigrohr gekocht. Auch hier wurde der Kolbeninhalt nach dem Abdestillieren des Anhydrides fest.

Bad	mm	Temp.	
181°	18 mm	165	8,7 g
185°		169°	
189°		171°	

Nach dem Umkrystallisieren war der Schmelzpunkt derselbe, nämlich 60—61°. Der Mischschmelzpunkt von Versuch I und II betrug abermals 60—61°, ein Beweis dafür, dass der gleiche Körper enstanden war.

Versuch III.

10 g Carvoxim wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid fünf Viertelstunden am Steigrohr erhitzt. Das Anhydrid wurde abdestilliert und der Rückstand rektifiziert.

Bad	mm	Temp.
184°	17 mm	168°
187°		170°
200°	17 mm	190°
240°		194°
260°		200°

Die Fraktion von 168—170° blieb zuerst flüssig, krystallisierte aber nach dem Impfen mit einem Krystall der Acetylverbindung; sie zeigte dann den Schmelzpunkt von 60°.

Die zweite Fraktion von 190—200° wurde auch fest und es entstanden Krystalle, welche mit Alkohol, in welchem sie sich lösten, ausgespült und wieder durch Wasser ausgefällt wurden. Dabei schied sich die Substanz zuerst als Oel aus, welches aber bald fest wurde. Die so erhaltenen Krystalle wurden aus Ligroin umkrystallisiert und sie waren bedeutend schwerer in letzterem löslich, als die Acetylverbindung. Es war also eine neue Substanz entstanden, und es wurde nun versucht, sie in grösserer Menge zu erhalten.

Versuch IV.

Da die neue Substanz höchst wahrscheinlich durch längeres Einwirken von Essigsäureanhydrid auf das Carvoxim entstanden ist, so wurden 20 g Carvoxim mit der doppelten Menge Anhydrid 1 1/2 Stunden gekocht. Darauf auf die schon beschriebene Weise vom Ueberschuss des Anhydrids gereinigt und destilliert:

Bad	mm	Temp.	
110°	15,5 mm	50°	0,6 g
144°		87°	
151°		120°	
154°	15,5 mm	134°	Hauptfraktion
157°		148°	6,4 g
207°	15,5 mm	181°	2,8 g wurde fest
215°		192°	
240°		200°	

Im Kolben blieb eine grosse Menge Harz zurück, welches nicht mehr destilliert werden konnte. Die aus der dritten Fraktion erhaltenen Krystalle wurden ans Ligroin umkrystallisiert. Die Verbindung hatte den Schmelzpunkt 112—113° und war optisch inaktiv.

Die Hauptfraktion wurde trotz Impfens sowohl mit der Acetylverbindung, als auch mit der neuen Verbindung nicht fest. Sie wurde darauf nochmals mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid ½ Stunde lang gekocht und hierauf destilliert.

Bad	mm	Temp.
180°	18 mm	143°
187°		157°
240°		190°

Es entstand wohl eine kleine Menge der neuen Substanz vom Schmelzpunkt 112° bei der hoch siedenden Fraktion, jedoch in äusserst geringer Menge.

Versuch V.

10 g Carvoxim wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid am Steigrohr zwei Stunden gekocht. Nach dem Verjagen des überschüssigen Anhydrids wurde destilliert.

Bad	mm	Temp.
190°	17 mm	168°
200°		182°
223°		190°
238°	17 mm	194°
250°		196°
270°		198°

Im Kolben blieb sehr viel Harz zurück. Fraktion I war mit Krystallen durchsetzt, die den Schmelzpunkt von 61° hatten und demnach Acetylderivat waren. Die zweite Fraktion, welche auch fest war, wurde auf Ton gestrichen und nach dem Trocknen aus Ligroin umkrystallisiert. Die weissen, seideglänzenden Nadeln hatten den Schmelzpunkt 112—113°. Ein Mischschmelzpunkt von der Substanz aus Versuch IV mit derjenigen aus Versuch V war 111—112°.

Alle Krystalle vom Schmelzpunkt 112—113° wurden vereinigt und zur Analyse aus Ligroin nochmals umkrystallisiert.

Analysen:

0,1816 g Substanz gaben 0,5088 g CO_2 und 0,1258 g H_2O.
0,1853 g Substanz gaben 0,5171 g CO_2 und 0,1311 g H_2O.
0,1974 g Substanz gaben 13,3 cm^3 N bei 736 mm und 16°.
0,2004 g Substanz gaben 13,6 cm^3 N bei 731 mm und 15°.

$C_{12}H_{15}NO$

Berech.:	C 76,19	H 7,93	N 7,40
Gef.:	C 76,39	H 7,75	N 7,60
	C 76,09	H 7,82	N 7,63

Molekulargewichtsbestimmung.

Sie wurde wieder nach der Beckmann'schen Gefrierpunktsmethode ausgeführt: 0,1656 g Substanz in 21,70 g Benzol gelöst ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,190° und daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 213.

Berech.: für $C_{12}H_{15}ON$ = 189.

Es ist also ein Acetyl-carvoxim weniger 1 Molekül Wasser entstanden.

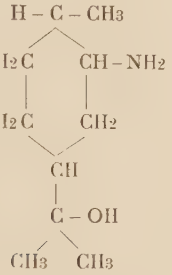
Die neue Substanz krystallisiert in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 112—113°; sie sind in Alkohol, Benzol und Aether leicht löslich, jedoch schwerer als die Acetylverbindung, ziemlich schwer löslich in Ligroin und optisch inaktiv.

Es lässt sich vorläufig noch nicht sagen, welche Formel diesem merkwürdigen Körper zu Grunde liegt. Zweifellos enthält er noch die Acetylgruppe, da bei der Verseifung mit alkoholischem Kali Geruch von Essigsäure auftritt. Es konnte weder Carvon noch Carvoxim bei der Verseifung erhalten werden, sondern es entstand eine neue Base, welche in Salzsäure sich löste. Darum ist jedenfals der Körper kein Carvonderivat mehr, sondern der Ring ist wahrscheinlich aufgesprengt worden. Leider machte die ausserordentlich schwierige Beschaffung des Ausgangsmaterials eine weitere Untersuchung unmöglich.

Um die Substanz eventuell in besserer Ausbeute darzustellen, wurde noch ein Versuch angesetzt, indem man 15 g Acetylverbindung mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid drei Stunden im Rohre auf 150—160° erhitzte. Jedoch entstand dabei ausser unveränderter Acetylverbindung nur noch Harz, weshalb auch diese Methode unbrauchbar war.

Reduktion des 8-Oxy-8,9 dihydrocarvonoxims mit Natrium.

Entstehung von 8-Oxy Tetrahydrocarvylamin.



20 g 8 oxy · 8,9 dihydro-carvoxim, welches nach der von Rupe und Schlochoff[1]) beschriebenen Methode dargestellt worden waren, wurden in 175 cm^3 absolutem Alkohol gelöst und wie üblich mit 25 g Natrium reduziert. Zum Schlusse wurde noch etwas absoluter Alkohol hinzugefügt, bis das Ganze etwa 200 cm^3 betrug und sodann auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Reaktion erwärmt. Hierauf wurde ausgeäthert, das Filtrat mit Na Cl versetzt und nochmals ausgeäthert. Die beiden Auszüge wurden über Pottasche getrocknet und destilliert.

Bad	mm	Temp.	
148°	12,5 mm	135°	Vorlauf
154°	12,5 mm	140°	Hauptfraktion
160°		141°	
163°	12,5 mm	145°	Nachlauf

Zur Analyse wurde die Substanz nochmals destilliert.

Bad	mm	Temp.	
159°	11 mm	139,5°	Vorlauf
167°	11 mm	143°	Analysen-substanz
171°		142°	
172°		142°	

Analysen:

0,2291 g Substanz gaben 0.5942 g CO_2 und 0,2491 g H_2O.
0,1928 g Substanz gaben 0,4951 g CO_2 und 0,2134 g H_2O.
0.1538 g Substanz gaben 11,3 cm^3 N bei 740 mm und 15°.

[1]) Rupe und Schlochoff 38, 1720 (1905).

	$C_{10}H_{21}ON$		
Berech.:	C 70,17	H 12,28	N 8,18
Gef.:	C 70,71	H 12,04	N 8,37
	C 70,02	H 12,29	—

Das 8-Oxy-Tetrahydrocarvylamin ist eine farblose, sehr dickflüssige, honigartige Substanz, welche am Lichte bei längerem Stehen gelb wird. Es siedet unter 11 mm Druck bei 142 bis 143°. In Wasser ist es unlöslich, hingegen löst es sich in verdünnten Säuren, Benzol, Aether und Alkohol auf. Nach sehr langem Stehen schieden sich Krystalle ab und ist es höchst wahrscheinlich, dass die Base mit der Zeit fest wird.

Es wurde versucht, von der Base das salzsaure Salz, das Pikrat, Platinsalz, schwefelsaure Salz, Oxalat, Acetyl- und Benzoylderivat (sowohl mit Essigsäureanhydrid, als auch mit Pyridin und Acetylchlorid resp. Benzoylchlorid und Benzoesäureanhydrid), das Formeat und ein Urethan herzustellen, jedoch war das Resultat ein negatives. Auch der Versuch, die Base zu äthylieren, missglückte.

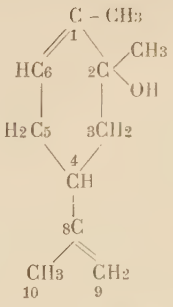
Zusammenstellung der Resultate.

1. Durch Einwirkung von Methylmagnesium-haloiden auf *Carvon* und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Chlorammoniumlösung oder mit verdünnter Schwefelsäure entsteht ein tertiärer Alkohol, das 2 Methyl-carveol.
2. Spaltet man nach verschiedenen Methoden aus 2 Methyl-carveol Wasser ab, so erhält man 2 Methyl-menthatriën, mehr oder weniger rein. Ganz optisch rein nur beim Behandeln mit Natriumacetat und Eisessig unter bestimmten Bedingungen.
3. Durch Reduktion des 2 Methyl-menthatriëns mit Natrium in amylalkoholischer Lösung gelangte man zum 2 Methyl-dihydro-menthatriën.
4. Vermittelst Anlagerung von $MgCH_3J$ an *Dihydrocarvon* und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. H_2SO_4 entsteht das 2 Methyl-dihydro-carveol.
5. Durch Einwirkung von PCl_5 auf 2 Methyl-dihydro-carveol entsteht das 2 Methyl 2 chlor $\triangle^{8,9}$ tetrahydro-cymol.
6. Aus dem 2 Methyl-dihydro-carveol durch Wasserabspaltung auf verschiedenem Wege oder durch Salzsäureabspaltung aus 2 Methyl-2 chlor $\triangle^{8,9}$ tetrahydro-cymol erhält man das 2 Methyl-carven (2 Methyl-homolimonen).

7. Beim Kochen von 2 Methyl-dihydro-carveol mit 5—10 % Schwefelsäure wird ein Molekül Wasser angelagert und man erhält das 2 Methyl - 2,8 dioxyterpan.
8. Bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf *Carvenon* konnte man nicht den tertiären Alkohol fassen, sondern es entstand sogleich ein Kohlenwasserstoff, das 2 Methyl $\triangle^{1,3}$ menthatriën.
9. *Pulegon* liefert mit $MgCH_3J$ sogleich einen Kohlenwasserstoff, das 3 Methyl $\triangle^{1,4(8)}$ menthatriën; der intermediär gebildete Alkohol konnte nicht gefasst werden.
10. Beim Kochen von Carvoxim mit Essigsäureanhydrid unter bestimmten Bedingungen entstand die Acetylverbindung.
11. Bei längerer Einwirkung von Essigsäureanhydrid wurde aus der Acetylverbindung ein Molekül Wasser abgespalten und man gelangte zu einem Körper, dessen Konstitution noch unbekannt ist.
12. Bei der Reduktion von 8 Oxy 8,9 dihydro-carvoxim mit Natrium und Alkohol entstand das 8 Oxy-Tetrahydro-carvylamin.

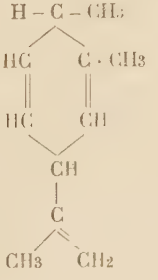
Neue oder auf einem neuen Wege hergestellte Substanzen.

1) 2 Methyl-carveol



$Kp_{8,5}$ 101—102°; Kp_{12} 108°
$d_{20} = 0{,}9449$ $\alpha_D^{20} = +38{,}22°$
$[\alpha]_D^{20} = +40{,}44°$.

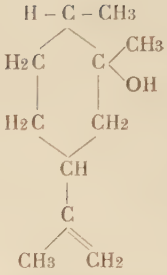
2) 2 Methyl-menthatrien



$Kp_{9,5}$ 74°; Kp_8 72—73°;
Kp_{11} 81—83°
$d_{20} = 0{,}8747$; $\alpha_D^{20} = +90{,}52°$
$[\alpha]_D^{20} = +103{,}49°$; $n_D^{20} = 1{,}50152$
$\mathfrak{M}_D = 49{,}91$. Ber. 49,46.

3) 2 Methyl-dihydrocarveol

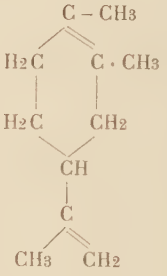
$Kp_{13,5}$ 102—103°; $d_{20} = 0{,}9232$
$\alpha_D^{20} = -17{,}89°$; $[\alpha]_D^{20} = -19{,}38°$
$n_D^{20} = 1{,}47790$; $\mathfrak{M}_D = 51{,}51$.
Ber. = 51,76.



4) Ferricyanwasserstoffverbindung von 2 Methyldihydrocarveol; wurde nicht analysiert.

5) 2 Methyl-carven (2 Methylhomolimonen)

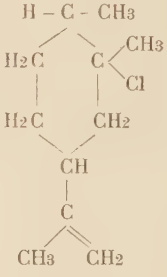
Kp_{10} 72—74°; $d_{20} = 0{,}8597$
$\alpha_D^{20} = -21{,}78°$; $[\alpha]_D^{20} = -25{,}33°$
$n_D^{20} = 1{,}48598$; $\mathfrak{M}_D = 50{,}08$.
Ber. = 49,83.



6) 2 Methyl 2 chlor $\triangle^{8,9}$ tetrahydrocymol

Kp_{10} 105—108°.

Farblose, wasserhelle Flüssigkeit.

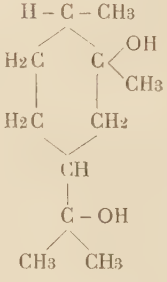


7) Ferrocyanwasserstoffverbindung
8) Ferricyanwasserstoffverbindung
} von 2 Methylcarven

wurden nicht analysiert.

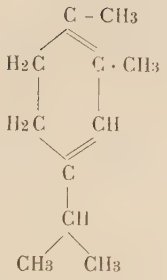
9) 2 Methyl 2,8 dioxyterpan.

Weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 135—136°.



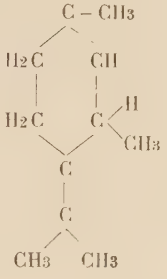
10) 2 Methyl $\triangle^{1,3}$ menthatrien

Kp_{10} 86—87°; $d_{20} = 0{,}8563$
$\alpha_D^{20} = +0{,}58°$; $[\alpha]_D^{20} = +0{,}67°$
$n_D^{20} = 1{,}49613$; $\mathfrak{M}_D = 51{,}20$.
Ber. = 49,83.



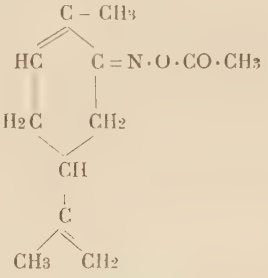
11) 3 Methyl $\triangle^{1,4(8)}$ menthatrien

Kp_{16} 71—73°; Kp_{13} 66—67°
$d_{20} = 0{,}8398$; $\alpha_D^{20} = -81{,}90°$
$[\alpha]_D^{20} = -97{,}55°$; $n_D^{20} = 1{,}47252$
$\mathfrak{M}_D = 50{,}08$. Ber. = 49,83.



12) Acetylverbindung des Carvoxims

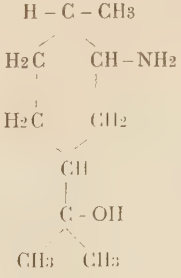
Weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 60—61°
α_D^{20} = ca. + 50°.



13) Acetylverbindung minus 1 Mol. Wasser. Weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 112—113°.

14) 8 Oxy-Tetrahydrocarvylamin

Dickflüssige Substanz
Kp_{11} 142—143°.



		Spez. Gewicht	Polarisation		Refraktion	
Carvon	2 Methyl-carveol $C_{11}H_{18}O$	d_{20} = 0,9449	α_D^{20} = + 38,22°	$[\alpha]_D^{20}$ = + 40,44°	n_D^{20} = —	$\mathfrak{M}_D$ = —
	2 Methyl-carveol (Klages u. Sommer)	$d_{20,4}^4$ = 0,9471	$\alpha_D^{20,4}$ = + 34,17°	$[\alpha]_D^{20,4}$ = + 36,08°	$n_D^{20,4}$ = 1,4911	Ber.: 50,36 Gef.: 50,74
	2 Methyl-menthatrien $C_{11}H_{16}$	I. 0,8745 II. 0,8747 III. 0,8748	+ 90,52°	+ 103,49°	I. 1,50152 II. 1,50152	I. Gef.: 49,91 Ber.: 49,46 II. Gef.: 49,91
	2 Methyl-menthatrien $C_{11}H_{16}$ (Rupe u. Liechtenhan)	0,8728	+ 61,40°	+ 70,38°	1,5007	Gef.: 49,93
	2 Methyl-menthatrien $C_{11}H_{16}$ (Klages u. Sommer)	$d_{21,1}^4$ 0,8724	α_D^{21} + 60,30°	$[\alpha]_D^{21}$ + 69,12°	$n_D^{21,1}$ = 1,5000	Gef.: 49,86
	2 Methyl-dihydro-menthatrien $C_{11}H_{18}$	0,8576	— 47,55°	— 55,44°	1,48502	Ber.: 49,83 Gef.: 50,13
	2 Methyl-dihydro-menthatrien $C_{11}H_{18}$ (Rupe u. Liechtenhan)	0,8594	— 23,41°	— 27,18°	1,48560	Gef.: 50,11
Dihydrocarvon	2 Methyl-dihydro-carveol $C_{11}H_{20}O$	I. 0,9230 II. 0,9234	— 17,89°	— 19,38°	1,47790	Ber.: 51,76 Gef.: 51,51
	2 Methyl-carven (Homolimonen) $C_{11}H_{18}$ darg. aus Phtalsäure	0,8532	— 7,99°	— 9,36°	1,48025	Ber.: 49,83 Gef.: 49,99
	2 Methyl-carven $C_{11}H_{18}$; darg. aus 2 Methyl, 2 chlor $\Delta^{8,9}$ tetrahydrocymol	I. 0,8598 II. 0,8597	— 21,78° — 24,87°	— 25,33° — 28,92°	1,48598	Gef.: 50,08
Carvenon	2 Methyl $\Delta^{1,3}$ menthatrien	I. 0,8563 II. —	I. + 0,69° II. + 0,58°	I. + 0,80° II. + 0,67°	I. 1,49613 II. 1,49613	I. Gef.: 51,20 Ber.: 49,83 II. Gef.: 51,20
Pulegon	Ausgangsmaterial	0,9367	+ 20,93°	+ 22,34°	—	—
	3 Methyl $\Delta^{1,4(8)}$ Menthatrien $C_{11}H_{18}$	I. 0,8402 II. 0,8395	I. — 81,41° II. — 81,90°	I. — 96,89° II. — 97,55°	1,47252	Ber.: 49,83 Gef.: 50,08

VITA.

Am 24. April 1881 wurde ich, Friedrich Emmerich, als Sohn des Kaufmanns Wilhelm August Emmerich und seiner † Gemahlin Albertine geb. Arnold zu Amsterdam (Holland) geboren. Ich besuchte die Oberrealschule zu Wiesbaden und widmete mich nach Beendigung meiner Schulpflicht dem Studium der Chemie und arbeitete vom S. S. 1899 bis S S. 1900 im chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Dr. H. Fresenius zu Wiesbaden. S. S. 1900 bis W. S. 1901/02 war ich an der Technischen Hochschule zu Hannover immatrikuliert und bestand während dieser Zeit die chemische Verbandsprüfung. Alsdann setzte ich mein Studium an der Universität zu Würzburg fort, wo ich S. S. 1902 im organischen Laboratorium des Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch arbeitete. W. S. 1902/03 kehrte ich nach Hannover zurück, bestand dort im Mai 1903 die Diplomvorprüfung, im Mai 1904 die Diplomhauptprüfung als technischer Chemiker und erwarb dadurch den akademischen Grad eines Diplomingenieurs.

W. S. 1904/05 verliess ich die Technische Hochschule zu Hannover und bezog S. S. 1905 die Universität Basel, wo ich unter Leitung des Herrn Prof. Dr. H. Rupe mit meiner Dissertation begann, die ich W. S. 1907/08 beendete.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren:

Technische Hochschule Hannover:

Kiepert (Analyt. Geometrie), Runge (Differential- und Integralrechnung), Rodenberg (Darstellende Geometrie), Seubert (Anorganische Chemie), Dieterici (Physik), Rinne (Mineralogie und Geologie), Rinne (Krystallographie für Chemiker), Eschweiler (Massanalyse), Precht (Praktische Physik), Behrend (Organische Chemie), Ost (Chemische Technologie),

Rinne (Chem. krystallog. Untersuchungen), Klein (Maschinenlehre), v. Roessler (Maschinenzeichnen), Ost (Elektroanalyse), Behrend (Physikalische Chemie), Precht (Photographie), Ost (Glas- und Tonwaren, Farbstoffe und Färberei), Kohlrausch (Elektrotechnik), v. Hanstein (Immanuel Kant, Tolstois Leben und Werke).

Universität Würzburg:
Hantzsch (Organische Chemie), Ley (Theorie der Lösungen), Wien (Physik).

Universität Basel:
Hagenbach-Bischoff (Physik), Schmidt (Mineralogie und Geologie), Preiswerk (Gesteinskunde), Nietzki (Organische Chemie), Rupe (Organische Chemie), Fichter (Anorganische Chemie).

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen ergebensten Dank.